ÜBER DIE ELEKTROLYTISCHE DARSTELLUNG DER ÜBERSCHWEFELSÄURE UND DEREN ÜBERFÜHRUNG IN WASSERSTOFFSUPEROXYD

WILHELM REICHEL.

Ueber die

elektrolytische Darstellung der Ueberschwefelsäure

und deren

Ueberführung in Wasserstoffsuperoxyd.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Vorgelegt von

Diplom-Ingenieur **Wilhelm Reichel**
gepr. Lehramtskandidat
aus **Raumetengrün**

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Juli 1912.

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1912.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546317_0042

Meinen lieben Eltern

gewidmet.

Die nachstehenden Untersuchungen wurden im elektrochemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Chef und Lehrer Herrn Professor Dr. W. Muthmann für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen ergebenst zu danken. Großen Dank schulde ich auch meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. J. Hofer, der diese Arbeit anregte und immer bereitwillig mit Ratschlägen und technischen Hilfsmitteln förderte.

Einleitung.

Die Produkte, welche bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure oder Lösungen ihrer Salze an der Anode entstehen, haben in neuerer Zeit wiederholt die Aufmerksamkeit von Wissenschaft und Technik auf sich gezogen. Besonders die Ueberschwefelsäure und ihre Alkalisalze fanden Verwendung in der chemischen Industrie, weil, abgesehen von ihrem Werte als Oxydationsmittel, aus ihnen wichtige Zerfallsprodukte entstehen, von denen jetzt die Technik das Wasserstoffsuperoxyd zu isolieren vermag. Die wissenschaftlichen Forschungen, auf welchen die Technik ihre Erfolge aufbauen konnte, sind zahlreich, sodaß ich nur die Arbeiten, welche für die folgenden Untersuchungen wesentlich sind, anführen will.

Schon Faraday fand bei der Prüfung seines berühmten Gesetzes, daß die Menge des entwickelten Sauerstoffes keineswegs der angewendeten Strommenge aequivalent ist, und er glaubte die Ursache dafür in der Entstehung des gleichzeitig nachgewiesenen Wasserstoffsuperoxydes gefunden zu haben. Schönbein[1]) entdeckte als weiteres Produkt noch Ozon und brachte das Auftreten der beiden Peroxyde in Zusammenhang durch die Annahme, daß das Ozon mit Wasser reagierend das Wasserstoffsuperoxyd erzeuge, eine Ansicht, zu der sich sogar noch Le Blanc[2]) bekannte. Aus den genauen Untersuchungen von Bunsen, Meidinger[3]), C. Hoffmann[4]) ergaben sich immer deutlichere Unstimmigkeiten und Rundspaden[5]) war schließlich überzeugt, außer

[1]) Schönbein Pogg. Ann. 50 (1840) 616.
[2]) Le Blanc Compt. Rend. 75 (1872) 537.
[3]) Meidinger Lieb. Ann. 88 (1853) 607.
[4]) C. Hoffmann Pogg. Ann. 132 (1867) 607.
[5]) Rundspaden Lieb. Ann. (1869) 306.

der Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd müsse noch eine andere Ursache des Sauerstoffverlustes existieren.

Da veröffentlichte Berthelot[6]) im Jahre 1878 seine ersten Studien über die anodischen Vorgänge bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure und zeigte, daß der fehlende Sauerstoff zur Bildung eines besonderen Oxydationsproduktes, von ihm Ueberschwefelsäure genannt, verbraucht werde. Er glaubte, daß Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Ueberschwefelsäure und Sauerstoff stufenweise in einander übergehen. In den folgenden Veröffentlichungen berichtet er, daß die neue Persäure desto beständiger sei, je verdünntere Schwefelsäure angewendet wird, schließlich aber doch vollständig in Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure zerfalle. Er beobachtete auch schon verschiedene Modifikationen der Ueberschwefelsäure, eine solche, die aus Jodkalium das Jod sofort in Freiheit setze, und eine „Verbindung von 1 Mol Ueberschwefelsäure mit 2 Mol Wasserstoffsuperoxyd", welche diese Reaktion nur langsam eingehe.

Scheinbar ohne Kenntnis von der Entdeckung Berthelots bemühte sich M. Traube[7]) die Bildung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Elektrolyse der Schwefelsäure aufzuklären. Er fand, daß der elektrolytisch erzeugte Wasserstoff unter dem Einflusse des Elektrodenmateriales sich mit dem Luftsauerstoff zu Wasserstoffsuperoxyd verbindet. Richarz[8]), der ungefähr zu derselben Zeit die Versuche Berthelots wiederholte, trat M. Traube entgegen mit der Behauptung, Wasserstoffsuperoxyd entstehe nur an der

---

[6]) Berthelot Compt. rend. 86 (1878) 20.
Ann. de Ch. et de Ph. 14 (1878) 345, 354.
Compt. rend. 90 (1880) 269.
» » 114 (1892) 875.

[7]) M. Traube Ber. 15 (1882) II 2434.
» 19 (1886) I 1111.
» 20 (1887) II 3345.
» 22 (1889) I 1518, 1528.

[8]) Richarz Pogg. Ann. 24 (1885) 183.
» » 31 (1887) 912.
Ber. 21 (1888) II 1669.

Anode. Der sich nun zwischen den beiden Forschern entspinnende Streit, bei dem es sich anfänglich auch noch um das Wesen der Elektrolyse und die Konstitution des Wasserstoffsuperoxyds handelte, war für die Wissenschaft von großem Nutzen. Auf Anregung von Helmholtz erklärte Richarz die Entstehung der Ueberschwefelsäure mit einer Aneinanderlagerung zweier $HSO\overline{4}$ = Ionen; dieser Körper erzeuge dann durch direkte Oxydation des Wassers das Wasserstoffsuperoxyd. Traube wiederholte nun die Versuche seines Gegners und gab die sekundäre Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd aus der anodisch gewonnenen Ueberschwefelsäure zu. Er hielt dagegen die Bildung der Persäure für eine Oxydation der Schwefelsäure durch den naszierenden Sauerstoff und stellte die heute noch gültige Ansicht auf, die Ueberschwefelsäure werde durch Hydrolyse in Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure umgewandelt. Richarz, der inzwischen auch seinerseits festgestellt hatte, daß im Sinne Traubes an der Kathode gleichfalls Wasserstoffsuperoxyd entstehe, trug einige Jahre später noch zu einer Vervollständigung der Versuche seines Gegners bei und fand gemeinschaftlich mit Lonnes[9]), daß auch bei Convektionsströmen schon Wasserstoffsuperoxyd entstehe, wenn eine elektromotorische Kraft von mindestens 1 Daniell angewendet wird. Noch ausführlicher behandelte K. Bornemann[10]) die gleiche Aufgabe, der die Gleichgewichtsbeziehungen zwischen Wasserstoff und Sauerstoff klarlegte.

Bei der Unmöglichkeit, die kathodische Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd technisch nutzbar zu machen, war es natürlich, daß man auf die Erforschung von Darstellung und Eigenschaften der anodischen Produkte weit mehr Aufmerksamkeit verwendete. Anfänglich waren es die Salze der Ueberschwefelsäure, welche das Interesse auf sich lenkten. Mit ihrem Studium befaßte sich in den Jahren 1890—1900 Marshall[11]) sehr eingehend, auch

[9]) Richarz und Lonnes Z. f. phys. Ch. 20 (1896) 145.
[10]) K. Bornemann: Z. f. unorg. Ch. 34 (1903) 1.
[11]) H. Marshall J. Soc. Chem. Ind. 1891, 771.
» » » 1897, 396.

Elbs[12]) sowie Löwenherz[13]) brachten wertvolle Untersuchungen bei. Wie Elbs, welcher die Persulfate als Oxydationsmittel für die organische Chemie empfahl, vorausgesagt hatte, erprobte denn bald die Technik die Herstellung dieser Salze in großem Maßstabe und wetteifernd mit ihr versuchte die Wissenschaft eine Vereinfachung und Verbesserung der Verfahren (Müller und Friedberger[14]), Levi[15]), E. Müller[16]) E. Müller und Scheller[17]).

Inzwischen hatten sich Elbs und Schönherr[18]) des Studiums der freien Ueberschwefelsäure angenommen, dessen Ergebnisse sie im Jahre 1895 veröffentlichten. Geleitet von der Absicht, jene Säure auf elektrolytischem Wege in möglichst konzentrierter Lösung zu gewinnen, suchten sie die Bedingungen einer vorteilhaften Darstellung aufzufinden. Sie stellten fest, daß zu diesem Zwecke nur Säure von 1,20 bis 1,55 spez. Gewicht brauchbar und das Optimum der Ausbeute an die Verwendung einer Säure von 1,45 spez. Gewicht gebunden sei, ferner, daß bei höherer Temperatur die Ausbeute sehr schlecht wird. Wir verdanken ihnen die Kenntnis des in höher konzentrierter Schwefelsäure eintretenden Elektrolysenverzuges und des Einflusses, den die Oberflächenbeschaffenheit der Anode auf die Ausbeute ausübt. Auch der Zerfall der Ueberschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd und Schwefelsäure, sowie die Rolle von Kationen war ihnen bereits Gegestand von Untersuchungen.

Den von Elbs und Schönherr beschriebenen Einfluß von Säurekonzentration und Temperatur erklärte W. Stark[19]) aus den Ionisationsverhältnissen der Schwefelsäure. Er ist

---

[12]) Elbs: J. f. prakt. Ch. 48 (1893) 185.
Z. f. angew. Ch. 10 (1897) 195.
[13]) Löwenherz: Ch. Z. 1892, 838.
[14]) Friedberger: Z. f. El, 1902, 230.
[15]) Levi: » » 1903, 427.
[16]) E. Müller: » » 1904, 776.
[17]) E. Müller und Scheller: Z. f. unorg. Ch. 1906, 112.
[18]) Elbs und Schönherr: Z. f. El. 1895 I, 417, 468.
II, 162, 245.
[19]) W. Stark: Z. f. phys. Ch. 29 (1899) 385.

der Meinung, daß mit der Konzentration der Säure das Verhältnis HSO_4^- : SO_4^{--} welches die bessere Ausbeute bedingt, größer wird. Wenn trotzdem in Säuren hoher Konzentration die Ausbeute wieder sinkt, so sei die Ursache darin zu suchen, daß die Ueberschwefelsäure dann unter Abgabe ihres aktiven Sauerstoffes sofort wieder zerfalle. Der Einfluß der Temperatur äußere sich in einer Umwandlung der HSO_4^- = Ionen in SO_4^{--} = Ionen.

Ein neuer Abschnitt in der Geschichte der Ueberschwefelsäure und ihrer Hydrolyse begann mit der Entdeckung eines neuen Zwischenproduktes durch Caro[20]) im Jahre 1898. Als die Ersten untersuchten Baeyer und Villiger[21]) die neue Persäure, der sie ihren jetzigen Namen und die Formel H_2SO_5 gaben. Sie zeigten, daß man sie mit konzentrierter Schwefelsäure sowohl aus Persulfaten als auch aus Wasserstoffsuperoxyd gewinnen kann, und verfolgten ihre Entstehung in einer Lösung von Ueberschwefelsäure in verdünnter Schwefelsäure. Sie fanden die Methode ihrer Titration mit Jodkalium und Natriumthiosulfat und stellten dabei die Identität der Caro'schen Säure mit der „freien Ueberschwefelsäure" Berthelots fest.

Auch Bach[22]) untersuchte die Einwirkung von Schwefelsäure auf Persulfate, benützte aber hochkonzentriertes oder wasserfreies Material, weshalb er auch andere Eigenschaften des Reaktionsproduktes auffinden mußte.

Noch war man sich am Ende des vergangenen Jahrhunderts über die Formel der Caro'schen Säure nicht einig. Um Klarheit darüber zu schaffen, versuchte Mugdan[23]) die Geschwindigkeitskonstante der Umwandlung von Ueberschwefelsäure in Sulfomonopersäure zu bestimmen; er kam

---

[20]) Caro: Z. f. angew. Ch. 11 (1898) 845.

[21]) Baeyer und Villiger: Ber. 32 (1899) 3625.
» 33 (1900) I 124, II 2488.
» 34 (1901) I 853.

[22]) Bach: Ber. 33 (1900) III 3111.
» 34 (1901) II 1520.

[23]) Mugdan: Z. f. El. 9 (1903) 719, 980.

jedoch zu keinem Erfolge. Dieselbe Absicht leitete die Untersuchungen von Price[24]), bei denen sich die Tatsache herausstellte, daß unter dem Einflusse kolloidalen Platins die Caro'sche Säure und Wasserstoffsuperoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff mit einander reagieren.

Nach Elbs und Schönherr war Petrenko[25]) wieder der Erste, der seine Aufmerksamkeit der elektrolytischen Darstellung von Ueberschwefelsäure zuwandte. Er berücksichtigte dabei die Caro'sche Säure und kam zur Überzeugung, daß sich das Platin an der Anode teilweise oxydiere, in Lösung gehe und die Zersetzung der Sulfomonopersäure katalytisch beschleunige. Besonders wirksam ist nach seiner Ansicht das Iridium, weil es leichter als Platin oxydiert und gelöst werde.

Eine weit größere Bedeutung bei der Elektrolyse schrieben jedoch Müller und Schellhaas[26]) der Caro'schen Säure zu. Sie wiesen nach, daß die Sulfomonopersäure an sich schon, ohne den Einfluß des Elektrodenmateriales, ein Sinken der Ausbeute bewirkt. Denn sie gibt nicht nur in Berührung mit der Anode ihren aktiven Sauerstoff in molekularer Form wieder ab, sondern erniedrigt auch das Potential und damit die Mengen von Ueberschwefelsäure. Zum Beweise zerstörten sie einen Teil der Caro'schen Säure durch Reduktionsmittel wie Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, wodurch sie eine wesentliche Erhöhung von Potential und Ausbeute erzielten. Nach ihrer Ansicht besteht die Wirkung von Zusätzen, welche die Ausbeute erhöhen, darin, daß sie entweder die Caro'sche Säure vernichten oder das Potential noch mehr erhöhen, als es die letztere herabdrücken kann. Als Elektrolyten benützten sie bei ihren Versuchen reine Schwefelsäurelösung nur zu den anfänglichen, orientierenden Versuchen; später gebrauchten sie Sulfatlösungen mit verschiedenem Gehalte an freier Säure.

[24]) Price: Ber. 35 (1902) I 292.
[25]) Petrenko: C. Bl. 1905 I 6.
[26]) Müller und Schellhaas: Z. f. El. 1907, 256.

Inzwischen war auch die Technik[27]) nicht müßig geblieben und begann die Darstellung von Ueberschwefelsäure und daraus die Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd in großem Maßstabe. Ausser durch Patentbeschreibungen ist über dieses Verfahren nichts bekannt geworden; es war daher von großem Interesse, darüber Untersuchungen anzustellen, welche mir von Herrn Professor Dr. J. Hofer übertragen wurden.

Es bestand nun meine Hauptaufgabe darin, die günstigsten Bedingungen für die Überführung der Ueberschwefelsäure in Wasserstoffsuperoxyd und für die elektrolytische Darstellung der Ueberschwefelsäure gerade für jenen Zweck festzustellen. Meine Versuche darüber sind in den Abschnitten IV und V dieser Arbeit dargelegt. Außerdem suchte ich noch in den Verlauf der Hydrolyse Einblick zu gewinnen und den Einfluß, welchen Verunreinigungen dabei ausüben, kennen zu lernen (Abschnitt III).

---

[27]) D. R. P. No. 199958 Kl. 12. i.
» » 217538 » » »
» » 217539 » » »

Analysenmethoden.

Vor allen Dingen galt es, sich über die Methoden der während der Arbeit öfters wiederkehrenden und wichtigsten Analysen zu orientieren. Bei diesen handelt es sich um die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes, jenes lose gebundenen Sauerstoffes, welcher die oxydierende Wirkung der Ueberschwefelsäure, Caro'schen Säure, des Wasserstoffsuperoxyds und des Ozons bedingt. Die Bestimmung des letzteren Produktes ist einfach, schwieriger aber diejenige des in Lösung befindlichen aktiven Sauerstoffes.

A. Bestimmung des in der Anodenflüssigkeit erzeugten aktiven Sauerstoffes.

Eine Methode, seine Gesamtmenge festzustellen, hat schon Berthelot[28]) ausgearbeitet; zu ihrer Verbesserung trugen Le Blanc und Eckhardt bei[29]), wenn sich ihre Angaben auch nur auf die Titration von Persulfatlösungen beziehen. Eine Methode, wie die Form des in der Lösung befindlichen aktiven Sauerstoffes festzustellen ist, nämlich die Bestimmung der Ueberschwefelsäure, Caro'schen Säure und des Wasserstoffsuperoxyds, geben jedoch nur Baeyer und Villiger an[30]), auf welche in allen folgenden Untersuchungen hingewiesen wird. Allein jene machen nur von den Prinzipien jener Titration Mitteilung: das Wasserstoffsuperoxyd werde mit Kaliumpermanganat festgestellt; die Menge der Caro'schen Säure lasse sich durch Titration des aus Jodkalium ausgeschiedenen Jods mit Natriumthiosulfat

[28]) Berthelot: (l. c.)
[29]) Le Blanc und Eckhardt: Z. f. El. 5, 355.
[30]) Baeyer und Villiger: (l. c.)

bestimmen, weil in verdünnter schwefelsaurer Lösung die Ueberschwefelsäure auf Jodkalium viel langsamer, das Wasserstoffsuperoxyd gar nicht einwirke. Die Quantität der Ueberschwefelsäure ergibt sich dann aus der Differenz zwischen dem gesamten aktiven Sauerstoffe und der Summe der für Caro'sche Säure und Wasserstoffsuperoxyd erhaltenen Werte. Und doch sind gerade in diesem Falle spezielle Angaben sehr notwendig. Denn die Mengenverhältnisse dieser Persäuren und des Wasserstoffsuperoxyds bleiben nicht konstant, sondern verändern sich fortwährend und zwar je nach der Verdünnung ihrer wässerigen Lösung mit verschiedener Geschwindigkeit.

a) Die quantitative Feststellung der Form des in der Anodenflüssigkeit befindlichen aktiven Sauerstoffes.

Der Mangel an näheren Angaben in der Literatur zwang also dazu, selbst erst die günstigsten Bedingungen für diese Bestimmung festzustellen.

Um zu erfahren, in welcher Weise die Verdünnung des Elektrolyten zum Zwecke der Wasserstoffsuperoxydbestimmung zu geschehen hat, damit Fehler durch nachträgliche Hydrolyse der Caro'schen Säure vermieden werden, wurden je 10 ccm eines verdünnten Elektrolyten in möglichst rascher Folge zu steigenden Wassermengen hinzugegeben und sofort titriert. Es ergaben sich nachstehende Resultate:

Verdünnung:	1 : 50	1 : 100	1 : 200	1 : 400
Verbrauchte Anzahl	3,55	3,55	3,55	3,55
ccm $\frac{n}{10}$ $KMnO_4$:	5,05	5,05	5,00	5,05
	4,65	4,65	4,65	4,70

Die erhaltenen Werte sind innerhalb experimenteller Fehlergrenzen gleich groß, woraus sich ergibt, daß die Titration auch bei einer Verdünnung 1 : 50 schon hinreichend genau ist. Dadurch wird auch die Bestimmung erleichtert, weil sonst bei größerer Verdünnung die Reaktion zwischen Wasserstoffsuperoxyd und Kaliumpermanganat wenigstens am Anfange zu stark verzögert wird und auch das Ende der Titration wegen der zuletzt wieder langsam verlaufenden Reaktion nicht mehr so leicht festzustellen ist.

In weit höherem Grade wird aber die Genauigkeit einer Titration der Caro'schen Säure durch passende Verdünnung beeinflußt, die ich durch folgenden Versuch zu ermitteln suchte:

Verdünnung:	$\frac{1}{50}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{400}$	$\frac{1}{800}$	gr. akt. O pro 1 l. in H_2SO_5	gr. akt. O pro 1 l. in $H_2S_2O_8$
ccm $\frac{n}{10}$ $Na_2S_2O_3$	1,76	1,60	1,51	1,44	1,49	1,188	4,188
	3,53	3,43	3,40	3,35	3,45	2,69	5,74

In beiden Fällen gibt also eine Verdünnung 1 : 400 den kleinsten Wert, den ich für den genauesten halte, weil die nachträgliche Hydrolyse der Ueberschwefelsäure schon beträglich verzögert ist. Wenn nach dem doppelten Wasserzusatze trotzdem ein höherer Wert erhalten wurde, so dürfte sich dies vielleicht daraus erklären, daß bei so großen Flüssigkeitsmengen die Verteilung der zutropfenden Reagentien verhältnismäßig langsam von statten geht und die Erkennung eines Farbeneintrittes undeutlich wird. Überraschend ist es aber, daß bei der Bestimmung der Caro'schen Säure eine große Verdünnung so wichtig ist, während man zur Titration des Wasserstoffsuperoxydes schon mit viel kleinerem Wasserzusatze auskommt. Dies läßt sich nur dadurch erklären, daß die Hydrolyse der Ueberschwefelsäure zu Caro'scher Säure viel schneller verläuft als die Neubildung des Wasserstoffsuperoxyds, eine Tatsache, welche auch aus den vier Versuchen des nächsten Abschnittes deutlich hervorgeht.

Der Zweck dieses Wasserzusatzes dürfte hauptsächlich darin liegen, die Menge der Schwefelsäure pro Volumeneinheit zu mindern, wie folgende Versuche bezeugen:

In drei Bechergläsern, welche gleich viel Wasser und Jodkaliumstärkelösung, aber verschiedene Mengen Schwefelsäure enthielten, fügte ich zu gleicher Zeit je 0,05 gr Ammoniumpersulfat. Die Anwendung des Salzes geschah in der Absicht, die Sulfomonopersäure erst entstehen zu lassen und einen gleichzeitigen Beginn der Hydrolyse in den drei

Parallelversuchen zu ermöglichen. Die Zeit, welche verstreicht, bis eine Blaufärbung das Auftreten qualitativ erkennbarer Mengen von Caro'scher Säure anzeigt, ist dann ein Maß für die Geschwindigkeit der Hydrolyse.

1. Jedes Glas 400 ccm Flüssigkeit enthaltend:

Glas I mit 5 ccm ca. 3 n H_2SO_4: Blaufärbung nach 5 Min.
» II » 10 » » » » » » 4,5 »
» III » 20 » » » » » » 3 »

2. Jedes Glas 515 ccm Flüssigkeit enthaltend:

Glas I mit 0,4 gr H_2SO_4: Blaufärbung nach 11 Min.
» II » 0,8 » » » » } 7 »
» III » 1,6 » » » »

Die Bestimmung des aktiven Sauerstoffes in der Lösung führte ich dann in folgender Weise aus:

Ich entnahm dem zu untersuchenden Elektrolyten in der Regel 10 ccm, verdünnte sie im Verhältnisse 1 : 10 und benützte dann von dieser Lösung einen bestimmten Teil.

Zuerst versuchte ich in einer kleinen Probe des ursprünglichen Elektrolyten das Wasserstoffsuperoxyd mit Titanschwefelsäure nachzuweisen. Diese empfindliche Reaktion trat gewöhnlich ein und es mußte dann erst eine Probetitration über die Anwesenheit einer bestimmbaren Menge von Wasserstoffsuperoxyd Aufschluß geben. War genügend vorhanden, so titrierte ich es in einer Probe der verdünnten Lösung nach mäßigem Wasserzusatze mit n/10 Kaliumpermanganat, füllte rasch mit Wasser zu einem größeren Volumen (ca. 400—600 ccm) auf, gab Jodkaliumlösung hinzu und bestimmte die Caro'sche Säure durch Titration des ausgeschiedenen Jods mit n/10 Natriumthiosulfat und n/30 Jodlösung. Es war notwendig, die beiden Titrationen in einer Probe vorzunehmen, denn ein Vorversuch zeigte, daß Wasserstoffsuperoxyd auch bei starker Verdünnung und Anwesenheit von wenig Schwefelsäure nach Zusatz von Jodkaliumstärkelösung fast sofort Blaufärbung gibt. Trifft die Baeyer'sche Angabe, daß Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure nicht auf Jodkalium einwirkt, zu, dann kann nur eine

Rückverwandlung von Wasserstoffsuperoxyd in Caro'sche Säure jene Blaufärbung verursacht haben.

Die Menge der Ueberschwefelsäure läßt sich, wie erwähnt, berechnen, wenn die Menge des gesamten aktiven Sauerstoffes bekannt ist.

Von dem augenblicklichen Stande der Umwandlung des Elektrolysenproduktes vermag natürlich die Analyse kein vollständig genaues Bild zu geben, weil der Prozess nie stille steht. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, verläuft er aber in verdünnten Säuren noch genügend langsam Es ist daher nicht anzunehmen, daß während der Zeit, welche zwischen den einzelnen Titrationen verstreicht, sowie infolge der sehr geringen Temperaturerhöhung bei der vor der Bestimmung notwendigen Verdünnung des Elektrolyten im Meßkolben das Verhältnis $H_2S_2O_8 : H_2SO_5 : H_2O_2$ wesentlich geändert wird. Beträchtlicher muß sich aber das Bild verschieben, wenn sich der aktive Sauerstoff in einer konzentrierteren Schwefelsäure befindet, bei deren Verdünnung eine stärkere Temperaturerhöhung eintritt. In diesem Falle ist es nötig, die Probe ohne vorherige Verdünnung im Meßkolben in viel Wasser einzutragen und sofort zu titrieren. Diese Art der Verdünnung der Probe mußte besonders bei der Untersuchung der hochkonzentrierten Destillationsrückstände vorgenommen werden.

b) Bestimmung des gesamten aktiven Sauerstoffes.

Zu dessen Bestimmung wird eine zweite Probe der Lösung in ein bekanntes Volumen einer vorher titrierten, ungefähr n/10 Lösung von Mohr'schem Salze, welche zur Vermeidung einer Ausscheidung von basischem Ferrisalze schwach sauer ist, eingetragen und der nicht oxydierte Teil des Ferrosalzes mit n/10 Kaliumpermanganat zurücktitriert.

Wie erwähnt, machten nur Le Blanc und Eckhardt nähere Angaben, allerdings für die Bestimmung der Persulfate, und empfahlen, die Lösung mit einem großen Überschusse an Ferrosalz längere Zeit stehen zu lassen oder noch vorteilhafter mit kleinem Überschusse die Reduktion

der Persäure durch Zugabe von heißem Wasser zu beschleunigen. Die bei Gelegenheit der Destillationsversuche ausgeführten Analysen gewährten eine sehr gute Kontrolle über die Genauigkeit des letzteren Verfahrens, welches ja in diesem Falle wegen der Anzahl der notwendigen Bestimmungen allein in Betracht kommen kann, und zeigten, daß jene Angaben für die Titration der elektrolysierten Schwefelsäure nicht ganz genügen, selbst wenn man die Lösung, wie es in dieser Arbeit stets geschah, bis zum Kochen erhitzt. Denn einige wenige Versuche, bei denen der Ferrosalzüberschuß zu gering war, ergaben eine Ausbeute von 2—3% über der theoretischen. Es wurde also notwendig, die schon von Berthelot u. A. benützte Methode einer Prüfung zu unterwerfen.

Da bei jenen Versuchen wohl kaum ein Fehler bei der Titration des abdestillierten Wasserstoffsuperoxyds gemacht wurde, so blieb nur übrig, daß die Bestimmung des angewendeten aktiven Sauerstoffes mit Fehlern behaftet war. Es stellte sich nun heraus, daß man zur Vermeidung zu kleiner Werte trotz des Kochens einen großen Überschuß an Ferrosalz anwenden muß. Enthielt der Elektrolyt nur wenig aktiven Sauerstoff, so ergab sich dieser Überschuß dadurch von selbst, daß stets 10 ccm der Ferrosalzlösung hinzugefügt wurden. Erst als später Lösungen mit relativ hohem Gehalte an aktivem Sauerstoff zu titrieren waren, ohne daß eine in gleichem Maße erhöhte Ferrosalzmenge zur Anwendung kam, ergaben sich jene Fehler.

Zum Beweise seien die folgenden zwei Versuchsbeispiele angeführt:

1. Zugefügtes Ferrosalz in ccm n/10 $KMnO_4$	28,65	28,65	46,00	46,00	46,00
Zur Rücktitration benötigte ccm n/10 $KMnO_4$	9,30	9,35	26,10	26,10	26,10
Vorhandener aktiver Sauerstoff in ccm n/10 $KMnO_4$	19,35	19,30	19,90	19,90	19,90

2. Zugefügtes Ferrosalz in ccm n/10 $KMnO_4$	47,00	47,00	47,00	47,00*)	47,00*)
Zur Rücktitration benötigte ccm n/10 $KMnO_4$	7,65	7,65	7,60	27,05	27,10
Vorhandener aktiver Sauerstoff in ccm n/10 $KMnO_4$	39,35	39,35	39,40	19,95	19,90

Die Versuche scheinen darzutun, daß ein richtiges Resultat nur dann zu erhalten ist, wenn man so leicht zersetzlichen Körpern, wie es die Sulfomonopersäure und das Wasserstoffsuperoxyd sind, durch einen kräftigen Überschuß an Reduktionsmittel die Gelegenheit gibt, sehr rasch und vollständig damit zu reagieren.

Der Einwand, daß der Gehalt an aktivem Sauerstoff bei großem Ferrosalzüberschuß nur deshalb höher gefunden wurde, weil beim Kochen ein Teil desselben durch den Luftsauerstoff in Ferrisalz überging, dürfte nach dem folgenden Versuche nicht stichhaltig sein.

50 ccm Ferrosalzlösung benötigten ccm n/10 $KMnO_4$:

48,30	48,25	48,25	48,25
ohne vorheriges Aufkochen		aufgekocht unter Uhrglasbedekung	

Da das Aufkochen keine merkliche Oxydation verursacht hatte, so suchte ich zu erfahren, ob man nicht die Verdünnung der Ferrosalzlösung unterlassen könne, um die Reduktion der Persäuren zu beschleunigen. Dazu dienten folgende Parallelversuche:

Mit vorheriger Verdünnung aufgekocht			Ohne Verdünnung aufgekocht	
21,90	21,80	21,90	22,00	22,00
0,85	0,85		0,95	0,90

(Die Zahlen bedeuten den titrierten aktiven Sauerstoff in ccm n/10 $KMnO_4$.)

*) Statt Vermehrung des Ferrosalzüberschusses nur die Hälfte des aktiven Sauerstoffes angewendet.

Es schien, als könnte man auf diese Weise Verluste an aktivem Sauerstoffe vermeiden und bessere Resultate erzielen. Aber beim Aufkochen einer unverdünnten Ferrosalzlösung war die Möglichkeit einer Beteiligung des Luftsauerstoffes noch größer und ich wiederholte daher diese Versuche unter denselben Bedingungen, jedoch ohne Zufügung aktiven Sauerstoffes.

50 ccm schwefelsaurer Ferrosalzlösung benötigten ccm n/10 $KMnO_4$:

1. Verdünnt ohne Kochen:	55,40	55,45;	Mittel:	55,425
» mit »	55,45	55,35;	»	55,40
Unverdünnt mit »	55,30	55,40;	»	55,35
2. Verdünnt ohne Kochen:	48,15	48,15;		
Unverdünnt mit »	48,00	48,00;		

Besonders der letztere Versuch zeigt, daß diese Oxydation auch beim kurzen Aufkochen der etwa n/10 normalen Ferrosalzlösung schon Fehler mit sich bringt, sodaß eine vorherige Verdünnung nicht zu umgehen ist.

Das Aufkochen zur Vervollständigung der Oxydation läßt sich aber leider nicht immer vermeiden, wie folgende Parallelversuche zeigen sollen:

	Aufgekocht		Ohne Aufkochen	
Dem aktiven Sauerstoffe	21,40	21,35	21,30	21,10
entsprechende Menge	9,40	9,45	9,40	9,40
ccm n/10 $KMnO_4$	21,25	21,30	21,20	21,25

(Nach Zusatz des Ferrosalzes etwa eine Stunde gestanden.)

Von den drei an dieser Stelle angegebenen Versuchen ergaben der erste und letzte einen niedrigeren Gehalt an aktivem Sauerstoffe, wenn die Lösung ohne vorheriges Aufkochen der Titration unterworfen worden war. Dagegen wurden beim zweiten Versuche mit und ohne Aufkochen die gleichen Werte erhalten. Dies ist dadurch begründet, daß in diesem Falle der aktive Sauerstoff fast nur als Caro'sche Säure und Wasserstoffsuperoxyd vorhanden war; denn er befand sich in einem Destillationsrückstande, der nach dem Verdünnen zur Abkühlung noch einige Zeit gestanden war.

Das Kochen hat also nur den Zweck, die langsam oxydierende Ueberschwefelsäure hydrolytisch umzuwandeln. Deshalb genügt es bei Anwesenheit von viel Ueberschwefelsäure durchaus nicht, wenn man, wie Le Blanc und Eckhardt angeben, durch Zusatz heißen Wassers die Temperatur der Lösung erhöht, es sei denn, daß man große Mengen zufügt, wobei man aber eine Ungenauigkeit der Titration durch allzu starke Verdünnung in Kauf nehmen muß. Wie sich die Resultate der Bestimmungen des aktiven Sauerstoffes nach dem Grade der Temperaturerhöhung ändern, zeigt der folgende Versuch:

Gehalt an aktivem Sauerstoff in ccm n/10 $KMnO_4$:

Aufgekocht		Zusatz heißen Wassers	
19,575	19,575	19,525 (großer Zusatz)	
21,00	20,95	20,80	20,65.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich, daß die Methode ohne Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln nicht allzu genau ist. Um mit derselben möglichst richtige Werte zu erhalten, ist es nötig, die Lösung des aktiven Sauerstoffes zu einer verdünnten, mehr als doppelt so großen Menge Ferrosalz hinzuzufügen, bis zum Eintritt des Siedens zu erhitzen und vor der Titration noch ungefähr zehn Minuten zu warten.

B. Bestimmung des Ozons.

Zur quantitativen Feststellung des bei der Elektrolyse erzeugten Ozons wurde das aus dem Anodenraume entweichende Gas durch eine neutrale[31]) Jodkaliumlösung geleitet und nach Beendigung des Versuches in der ganzen Vorlage nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure das entstandene freie Jod durch Titration mit n/10 Natriumthiosulfat und n/30 Jodlösung bestimmt.

[31]) Ladenburg und Quasig Ber. 36, 115.

Ueber die Hydrolyse des elektrolytischen Produktes und ihre Beeinflussung durch Verunreinigungen.

a) Beobachtung der freiwilligen Hydrolyse.

Schon Baeyer und Villiger, sowie Elbs und Schönherr hatten Beobachtungen über die Hydrolyse und ihren Verlauf angestellt. Erstere benützten jedoch nur sehr verdünnte Lösungen und nahmen keine Rücksicht auf Wasserstoffsuperoxyd, letztere kannten die Caro'sche Säure noch nicht. Für meine Arbeit war es aber unbedingt erforderlich darüber Aufschluss zu erhalten, wie die allmähliche Entstehung der Caro'schen Säure und des Wasserstoffsuperoxydes in einer schwefelsauren Lösung von Perschwefelsäure ohne Anwendung von besonderen Beschleunigungsmitteln vor sich geht. Zu diesen Versuchen, bei denen ich den Verlauf der Hydrolyse durch in bestimmten Intervallen vorgenommene Titrationen zu verfolgen suchte, dienten Elektrolyte verschiedener Konzentration an Schwefelsäure, wie sie bei Gelegenheit der im IV. Abschnitte beschriebenen Untersuchungen erhalten wurden. Die Resultate dieser Versuche sind in den folgenden Tabellen enthalten.

1. Schwefelsäure von 1,45 spezifischem Gewicht.

Titration nach	Aktiver Sauerstoff				Verlust in % der ursprünglichen Menge
	Gesamt in 1000 ccm gr	als $H_2S_2O_8$ %	als H_2SO_5 %	als H_2O_2 %	
Ende d. El.	6,8227	18,4	81,6	Spuren	
3 Stunden	6,8227	16,95	78,8	4,25	
21 »	6,0420	9,0	38,5	52,5	11,4
89 »	2,7907	2,4	4,3	93,3	59,1
10 Tagen	0,7960	—	3,5	96,5	88,3

2. Schwefelsäure von 1,40 spezifischem Gewicht.

Titration nach	Aktiver Sauerstoff				Verlust in % der ursprünglichen Menge
	Gesamt in 1000 ccm gr	als $H_2S_2O_8$ %	als H_2SO_5 %	als H_2O_2 %	
Ende d. El.	9,2340	30,66	69,34	Spuren	
1 Tage	8,7826	5,0	70,2	24,8	4,7
3 Tagen	8,6340	2,2	25,1	72,7	6,5
9 »	8,5774	—	4,3	95,7	7,1
17 »	8,3311	—	4,0	96,0	9,77
62 »	6,3616	—	4,4	95,6	31,1

3. Schwefelsäure von 1,35 spezifischem Gewicht.

Titration nach	Aktiver Sauertoff				Verlust in % der ursprünglichen Menge
	Gesamt in 1000 ccm gr	als $H_2S_2O_8$ %	als H_2SO_5 %	als H_2O_2 %	
Ende d. El.	2,8317	90,08	9,92	—	
2 Stunden	2,8317	64,41	35,59	Spuren	
3 Tagen	2,6676	13,1	63,8	23,1	5,78
5 »	2,6266	6,9	54,8	38,3	7,2
7 »	2,6266	5,6	42,8	51,6	7,2
53 »	2,2663	—	6,1	93,9	20,0

4. Schwefelsäure von 1,30 spezifischem Gewicht.

Titration nach	Aktiver Sauerstoff				Verlust in % der ursprünglichen Menge
	Gesamt in 1000 ccm gr	als $H_2S_2O_8$ %	als H_2SO_5 %	als H_2O_2 %	
Ende d. El.	3,3243	92,03	7,97	—	
17 Stunden	3,0780	12,34	87,66	—	7,4
2 Tagen	3,0369	6,08	87,07	6,75	8,64
4 »	3,0369	5,3	78,5	16,2	8,64
50 »	2,3856	—	5,3	94,7	28,2

Wie diese Tabellen zeigen, erfolgt die freiwillige Umwandlung der Ueberschwefelsäure auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell, während die Hydrolyse der Caroschen Säure, wie schon erwähnt, viel langsamer von statten geht. Aus diesem Grunde reichert sich die Caro'sche Säure an, bis ihre Menge etwa 80—90 % des vorhandenen aktiven Sauerstoffes entspricht, bevor Wasserstoffsuperoxyd in quantitativ bsstimmbarer Menge auftritt. Erst dann erfolgt weitere Umwandlung bis zur Ausbildung eines Gleichgewichtes, bei welchem sich — wenigstens in den untersuchten verdünnten Säuren — der aktive Sauerstoff zu ungefähr 95 % als Wasserstoffsuperoxyd und 5 % als Caro'sche Säure vorfindet. Bei diesen Versuchen war das sich schließlich einstellende Verhältnis $H_2SO_5 : H_2O_2$ stets das gleiche, welche Konzentration an Schwefelsäure auch zur Anwendung kam. Dagegen war die Geschwindigkeit der Hydrolyse eine verschiedene und desto geringer, je verdünnter die Schwefelsäure war, sodass man diese wohl mit Recht als einen die Hydrolyse beschleunigenden Katalysator bezeichnen darf. Zu dieser Folgerung gelangte schon E. Müller [32]) auf anderem Wege, nämlich auf grund der von Elbs und Schönherr festgestellten Tatsache, daß neutrale Persulfatlösungen sehr beständig sind und erst nach Zusatz von Säure hydrolytische Umwandlung eintritt.

Während des ganzen Verlaufes der Hydrolyse fand eine Abspaltung von molekularem Sauerstoffe statt, welche auch nach der vollständigen Umwandlung der Ueberschwefelsäure fortdauerte, jedoch ohne daß dabei das Gleichgewicht zwischen H_2SO_5 und H_2O_2 beeinflußt worden wäre.

b) Einfluss von Verunreinigungen auf ein Gemisch von Ueberschwefelsäure, Caro'scher Säure und Wasserstoffsuperoxyd in verdünnter Schwefelsäure.

Im vorigen Abschnitte zeigten die Sauerstoffverluste bei den vier Versuchen keine Regelmäßigkeit und sind im ersten Versuche besonders groß. Trotz sorgfältiger Behandlung

[32]) E. Müller und Schellhaas l. c. theoretischer Teil.

kann dies doch nur von Verunreinigungen herrühren. Auch in dem D.R.P. No. 199958 wird auf die Empfindlichkeit des Elektrolyten gegen Verunreinigungen hingewiesen und Platin und Eisen als die wichtigsten genannt. Die Wirkung anodisch gelösten Platins hat bereits Petrenko, die des kolloidalen Price gekennzeichnet. Auch bei den obigen Versuchen konnte eine starke Zersetzung beobachtet werden, als einmal die Tonzelle die Anode einige Male gestreift hatte. Erst nach mehrmaliger Reinigung erwies sich das Gefäß wieder brauchbar.

Auch die anderen Verunreinigungen dürften Metalle sein, welche von Elektroden, Diaphragmen, Kühlschlangen, Gefäßen für Elektrolyse und Destillation oder durch Staub in den Elektrolyten gelangen und sich als Sulfate oder Oxyde allmählich anreichern, wenn, wie dies in der Technik geschieht, die Schwefelsäure nach Entfernung des aktiven Sauerstoffes immer wieder zur Elektrolyse verwendet wird. Von fremden Anionen kann man wohl absehen. Denn sie gelangen nur durch Staub in den Elektrolyten, vorausgesetzt, daß alle Utensilien vorher mit kochender verdünnter Schwefelsäure gereinigt waren, und gerade diejenigen, welche von großem Einflusse sind, nämlich die Chlorionen, werden elektrolytisch wieder entfernt. Im Elektrolyten vorhandene Kieselsäure wird sich wie fein verteilte feste Körper verhalten, deren zerstörende Wirkung auf Wasserstoffsuperoxyd bekannt ist. Es kommt daher bei den Verunreinigungen nur noch ihr chemischer Einfluß in Betracht. Zwar nennt Thénard[33]) gelegentlich einige Sulfate, welche Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, doch gilt seine Angabe nur für neutrale, hochprozentige Wasserstoffsuperoxydlösung. Jene in dem Elektrolyten möglichen Verunreinigungen nach ihrer chemischen Wirkung kennen zu lernen, war also wünschenswert.

Zu diesem Zwecke wurden in je 40 bezw. 50 ccm des Elektrolyten die nachbezeichneten Sulfate bezw. Oxyde eingetragen und nach einiger Zeit die Menge des noch vorhandenen aktiven Sauerstoffes verglichen mit derjenigen,

[33]) Gmelin-Kraut I. I. 137.

welche das gleiche Volumen des reinen Elektrolyten nach derselben Zeit noch enthielt. Um auch die Stärke der Zersetzung bestimmen zu können, betrug der Zusatz eines jeden Körpers $^1/_{500}$ des Aequivalentgewichtes, sodaß jedesmal gleiche Normalität vorhanden war. Die Zusätze wurden vorher besonders auf Eisen qualitativ untersucht und für genügend rein gehalten, wenn nur eine sehr schwache Reaktion mit Rhodankalium eintrat. Zur Erzielung gleicher Verdunstung wurden die Gläser gleich groß gewählt und, mit Filterpapier bedeckt, zur Vermeidung einer mechanischen Zersetzung durch Erschütterungen an ruhigem Orte aufbewahrt.

Es ist selbstverständlich, daß sich nach der Elektrolyse die in der Lösung anwesenden Metalle auf höherer Wertigkeitsstufe befinden. Aus diesem Grunde wurden zu den Versuchen denn auch stets die Salze der höheren Wertigkeitsstufe gewählt, mit Ausnahme derjenigen des Kobalts, Bleies und Mangans, von denen der schwierigen Darstellung wegen nur die zugehörigen niedrigeren Sulfate zur Verwendung kamen.

In der folgenden Zusammenstellung der Versuche bedeuten die Zahlen den Gehalt an aktivem Sauerstoff in ccm n/10 Kaliumpermanganat.

1. Je 40 ccm Flüssigkeit angewendet; nach 2 Tagen je 1 ccm titriert.

Elektrolyt rein : 6,85 ccm n/10 $KMnO_4$
» $+K_2SO_4$: 6,80 » » »
» $+(NH_4)_2SO_4$: 6,90 » » »
» $+Na_2SO_4$: 6,85 » » »

2. Je 40 ccm Flüssigkeit; nach 2 Tagen je 1 ccm titriert.

Elektrolyt rein : 5,10 ccm n/10 $KMnO_4$
» $+MgSO_4$: 4,90 » » » (vollständig gelöst)
» $+CaSO_4$: 4,85 » » »
» $+SrSO_4$: 4,85 » » »
» $+BaSO_4$: 4,80 » » »

Die bisher verwendeten Salze, welche ich selbst darstellte oder reinigte, waren wasserfrei. Im folgenden nahm ich davon Abstand, die von Kahlbaum erworbenen Salze

vom Kristallwasser zu befreien, weil dessen Menge viel zu geringfügig war, um das Resultat zu beeinflussen.

3. Je 50 ccm Flüssigkeit verwendet, je 5 ccm titriert.

In den Elektrolyten eingetragen	ccm n/10 $KMnO_4$		Bemerkungen
	nach 3 Tagen	nach 6 Tagen	
—	36,25	33,55	
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18\,H_2O$	34,50	32,15	
$NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$	35,25	32,55	kobaltfrei
$CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$	14,50	7,55	nickelfrei, viele Glasblasen am Boden
$CuSO_4 \cdot 5\,H_2O$	23,25	10,30	
$ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	35,35	32,85	
Alle Salze waren klar gelöst			

4. Je 50 ccm Flüssigkeit verwendet, je 5 ccm titriert.

In den Elektrolyten eingetragen	ccm n/10 $KMnO_4$		Bemerkungen
	nach 3 Tagen	nach 5 Tagen	
—	41,75	37,30	
Ag_2SO_4	34,75	29,20	festes Salz vorhanden
K_2CrO_4	33,25	31,30	grün gefärbt von Chromisulfat
$HgSO_4$	41,50	36,85	festes Salz vorhanden
$MnSO_4 \cdot 7\,H_2O$	34,75	30,85	
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9\,H_2O$	26,25	14,60	schwach hellgrün gefärbte Lösung

5. Je 50 ccm Flüssigkeit verwendet, je 5 ccm titriert.

In den Elektrolyten eingetragen	ccm n/10 $KMnO_4$		Bemerkungen
	nach 4 Tagen	nach 10 Tagen	
—	16,10	15,60	
As_2O_5	15,75	14,90	
$3\,CdSO_4 \cdot 8\,H_2O$	15,90	15,15	
$PbSO_4$	16,00	15,20	festes Salz vorhanden

Der erste Versuch lehrt, daß die Sulfate der Alkalimetalle in keiner Weise zersetzend wirken, denn innerhalb der experimentellen Fehlergrenzen ist der Gehalt an aktivem Sauerstoff in allen Gefässen gleich groß. Bei allen anderen Metallen ist er kleiner als im reinen Elektrolyten — bei den alkalischen Erden sogar mit dem Atomgewichte abnehmend — und es liegt nahe, dies auf mechanische Wirkung zurückzuführen, selbst wenn das Salz vollständig gelöst war. Wolffenstein[34]) gab zuerst an, bei der Destillation des Wasserstoffsuperoxydes — allerdings des neutralen — seien die Salze der Schwermetalle zu vermeiden; nach obiger Annahme wären aber für eine Destillation dieses Gemisches außer den Alkalimetallen alle Metalle auszuschließen.

Wie die Tabelle ergibt, haben einige dieser Zusätze eine besonders starke Zersetzung hervorgerufen, so das Kaliumchromat und die Sulfate des Kobalts, Kupfers, Mangans, Eisens und Silbers. Alle diese Metalle sind mehrwertig und die meisten vermögen sowohl auf höherer als auch niederer Oxydationsstufe Sulfate zu bilden. Der Vorgang in der Lösung des aktiven Sauerstoffes dürfte daher folgender sein:

Soweit die Ionen nicht schon im höchstwertigen Zustande vorhanden sind, werden sie durch die Ueberschwefelsäure und Caro'sche Säure in diesen übergeführt. Infolge der Hydrolyse entsteht allmählich Wasserstoffsuperoxyd, welches sie unter Abgabe von molekularem Sauerstoffe reduziert; die Persäuren oxydieren die Ionen nun wieder und das Spiel wiederholt sich in dem Maße, als immer neues Wasserstoffsuperoxyd entsteht.

Ein ganz besonders klares und durchsichtiges Beispiel bietet uns das Kaliumchromat, in dessen Lösung bald die grüne Färbung des Chromisulfates sichtbar wurde. Bekanntlich wird Chromsäure durch saure Wasserstoffsuperoxydlösung zu Chromisalz reduziert, welches Ueberschwefelsäure wieder zu Chromsäure zu oxydieren vermag. Aehnlich liegen die Verhältnisse beim Silbersulfat. Aus diesem ent-

[34]) Wolffenstein: Ber. 27 (1894) 3307 ff.

steht unter der Einwirkung der Ueberschwefelsäure Silbersuperoxyd, welches mit Wasserstoffsuperoxyd leicht unter Sauerstoffabgabe reagiert und sich wieder in Sulfat umwandelt.

Diese Oxydierbarkeit und Reduzierbarkeit ist für verschiedene Ionen ungleich, am größten beim Kobalt. Andere Ionen wie die des Nickels, Quecksilbers, Bleies lassen sich durch diese Persäuren nicht oxydieren; das Mercuri-Ion ist noch dazu sehr beständig gegen saure Wasserstoffsuperoxydlösung. Das Arsen ist als solches gar nicht ionisiert vorhanden.

Aus dieser Untersuchung läßt sich für eine Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd aus Ueberschwefelsäure der Schluß ziehen, daß für peinlichen Schutz vor Verunreinigung der Lösung Sorge zu tragen ist, eine Tatsache, welche auch in dem D.R.P. No. 199958 Kl. 12 i. als besonders wichtig bezeichnet ist.

Ueber die elektrolytische Darstellung der Ueberschwefelsäure.

Vor einer Untersuchung über die Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Ueberschwefelsäure war es nötig, zuerst noch Erfahrungen über die Gewinnung der Ausgangssubstanz zu sammeln. Zwar haben schon Elbs und Schönherr die Möglichkeit ihrer elektrolytischen Herstellung durch eine große Anzahl wichtiger und grundlegender Untersuchungen gezeigt, wobei sie mit Schwefelsäure von 1,45 spezifischem Gewicht und 100 Am/qdm Stromdichte die beste Ausbeute erhielten. Allein dieses Ergebnis wurde durch Versuche erhalten, welche nur von sehr kurzer Dauer waren; als sie für die Untersuchung der Ueberschwefelsäure diesen Körper möglichst anzureichern suchten, benützten sie ohne nähere Begründung eine niedrigere Säurekonzentration. Für unsere Zwecke war es daher nicht zu umgehen, die Elektrolyse während längerer Zeiträume zu beobachten und diejenigen Umstände, durch welche die Darstellung größerer Mengen aktiven Sauerstoffes beeinträchtigt wird, kennen zu lernen.

A. Orientierende Versuche über die Beeinflussung der Ausbeute durch Säurekonzentration, Stromdichte, Stromstärke und Temperatur.

Durch die im folgenden beschriebene Reihe von Elektrolysen suchte ich die Art und Grösse des Einflusses von Stromdichte, Stromstärke, Säurekonzentration und Temperatur auf die Ausbeute kennen zu lernen. Im Hinblick auf die Arbeit von Müller und Schellhaas schien es besonders interessant dabei den Zusammenhang zwischen der Menge der Caro'schen Säure, Anodenpotential und Ausbeute unter verschiedenen Verhältnissen zu verfolgen.

Zu den elektrolytischen Versuchen diente die folgende

Apparatur.

Zur Aufnahme des Elektrolyten wurde ein zylindrisches Gefäss von 15 cm Höhe und 64 mm innerem Durchmesser verwendet. Den Verschluß bildete ein Kork, den ich zur Abdichtung mit einer starken Schichte von Kollodium überzogen hatte. Da sich aus begreiflichen Gründen der Stopfen nicht überall luftdicht an die Glaswand anlegte, wurde nach jeder Füllung die Berührungsstelle mit geschmolzenem Paraffin verstrichen. Kollodium eignete sich zu diesem letzteren Zwecke nicht, weil es sich nach dem Trocknen vom Glase loslöste; das Paraffin dagegen, besonders das niedrig schmelzende, füllte die Undichtigkeiten gut aus und ließ sich auch bei der Oeffnung des Apparates leichter entfernen. Bessere Abdichtung hätte man vielleicht durch einen mit Paraffin ausgekochten Kork erzielen können; allein ein solcher erwies sich wegen seiner Sprödigkeit als ungeeignet. Die Verwendung eines Gummistopfens, welcher das zeitraubende Abdichten erleichtert hätte, wurde durch die relativ starke Ozonbildung verhindert. Müller und Schellhaas benützten allerdings Gummistopfen als Verschluß, geben auch von einer Zerstörung derselben durch Ozon nichts an, sodaß angenommen werden muß, daß ihre Gummistopfen den Einwirkungen des Ozons standhielten. Ich selbst habe bei einigen Versuchen solche Stopfen verwenden können, die vom Ozon nicht angegriffen wurden. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens von Gummi gegen Ozon dürfte wohl in der Art und Reinheit des Kautschuks und in dem Grade der Vulkanisierung liegen. Denn Harries[35]) berichtet, daß gut gereinigter Parakautschuk von Sauerstoff mit 5 % Ozongehalt noch nicht angegriffen wird, wohl aber vulkanisierter. Bei den nachfolgenden Versuchen war aber der Gehalt des Sauerstoffes an Ozon ein sehr kleiner, sodaß wohl Stopfen aus sehr gutem Kautschuk, die nur wenig vulkanisiert worden waren, noch unangegriffen bleiben konnten. Doch dürfte die beständige Qualität nicht

[35]) Harries Ann. d. Chem. 343 (1905) 316.

sehr häufig im Handel zu treffen sein; wenigstens war es mir unmöglich, einen großen Gummistopfen dieser Art zu bekommen, und auch Elbs und Schönherr haben, wohl durch die Wirkung des Ozons dazu gezwungen, Glasschliffe angewendet.

Das Innere des Zylinders wurde durch eine Pukall'sche Tonzelle in zwei Räume geteilt; der Zellenraum selbst stand als Kathodenraum in Verbindung mit der Außenluft, der bedeutend größere Anodenraum mit einer Eudiometerröhre. Die Anordnung der als Rührer dienenden Tonzelle und der im Stopfen angebrachten Oeffnungen für Thermometer, Elektrode, Heberröhre und Gasleitungsrohr war die im elektrochemischen Laboratorium der Technischen Hochschule in München eingeführte und schon wiederholt beschriebene. Die Kathode, ein Drahtnetz aus Platiniridium von 5 cm Länge und 3,5 cm Breite, stand in leitender Verbindung mit dem Rührwerk, von welchem der Strom zu einem Knallgasvoltmeter gelangte. Die Anode war ein 1,2 mm starker Draht aus Platiniridium (10% Jr.), den ich mit Marken versah, um bei den verschiedenen Versuchen auf einfache Weise bei gleicher Stromstärke auf eine bestimmte Stromdichte einstellen zu können. Freilich war die Marke nicht immer genau in der Flüssigkeitsoberfläche, weil diese infolge des Rührens auf- und abschwankte. Doch blieben diese Schwankungen in anbetracht der Drahtstärke zu gering, um ihre Vermeidung zu versuchen. Die Heberröhre, welche die Verbindung des Elektrolyten mit einer Normalelektrode zu bewirken hatte, bestand aus einem engen Glasrohr, dessen im Elektrolyten befindliches Ende nach aufwärts umgebogen war; es legte sich mit seiner Oeffnung an die Anode an. Da beim Rühren der Kontakt des Heberröhrchens mit der Elektrode leicht aufgehoben wurde, so half ich mir dadurch, daß ich in das Ende des Röhrchens eine Kerbe feilte, in welche sich der federnd gebogene Draht andrückte. An die Röhre schloß sich ein erweitertes Rohr, in welchem zur Potentialmessung eine kleine Menge des Elektrolyten abgesperrt gehalten werden konnte. Dieses Rohr war nach

unten zum Anschluß an die Heberröhre ausgezogen, nach oben mit einem zweifach durchbohrten Korke luftdicht verschlossen. Durch die eine Bohrung desselben ragte tief ein mit zwei Glashähnen versehenes Schenkelrohr, welches die Stromleitung zur Normalelektrode besorgte. Die zweite Bohrung diente zur Einführung eines rechtwinklig gebogenen Glasröhrchens, welches kurz unter dem Stopfen endigte; zum Verschlusse nach außen trug es einen Gummischlauch und Quetschhahn. Durch Saugen an diesem Schlauche wurde der Elektrolyt in der erweiterten Röhre bis zu einer bestimmten Marke emporgehoben, von hier aus ein Teil dann in üblicher Weise in das Schenkelrohr gesogen. Die Einschaltung des erweiterten Rohres war deswegen notwendig geworden, weil bei schlechter Ausbeute sehr viele Gasblasen beim Ansaugen in die Heberröhre gelangten und so die Leitung an der gebogenen Stelle des Schenkelröhrchens unterbrachen, noch ehe eine Potentialmessung erfolgen konnte. Bei Anwendung dieser Vorrichtung aber sammelten sich die Gasblasen in dem weiten Rohre an und auch diejenigen, welche an der Berührungsstelle von Anode und Heberröhre hängen blieben, ließen sich durch einen kurzen Druck auf den Quetschhahn beseitigen.

Das zur Eudiometerröhre geleitete Gas mußte erst noch eine Vorlage mit neutraler Jodkaliumlösung durchstreichen. Ohne die Dichtigkeit des Apparates zu gefährden, schien dies der einzige Weg zu sein, die Wirkung des Ozons auf die Schlauchverbindungen bei einer Ausbeutemessung zu umgehen. Um das bei dem Versuche entwickelte Ozon zu seiner Bestimmung vollständig durch das Jodkalium zu leiten, wurde gegen Elektrolysenende durch entsprechendes Manipulieren mit der Niveaukugel und dem die Eudiometerröhre abschließenden Quetschhahn von der Heberröhre aus Luft durch den Elektrolyten gesogen.

Die Eudiometerröhre trug eine 10 ccm umfassende Einteilung, welche noch 0,05 ccm abzulesen gestattete; ihr kleiner Durchmesser — der äußere betrug 1 cm — ließ auch bei geringer Gasentwicklung noch genaue Messungen

zu. Die Ausbeute wurde in bekannter Weise festgestellt durch Vergleich des an der Anode entwickelten Sauerstoffes mit der Knallgasmenge, die aus einem in den Stromkreis eingeschalteten Oettel'schen Knallgascoulommeter sich entwickelte und in einer 100 ccm fassenden Eudiometerröhre angesammelt wurde.

Die Ablesung des Gasvolumens in der mit dem elektrolytischen Apparate verbundenen Eudiometerröhre bot wegen der Anwesenheit des Jodkaliumlösung enthaltenden Waschfläschchens einige Schwierigkeiten; denn beim Emporheben der normaler Weise tiefgehängten Niveaukugel wird der Druck in der Eudiometerröhre ein höherer, sodaß die Jodkaliumlösung in der eintauchenden Röhre zurücksteigt und unter Umständen in den Elektrolyten gelangt. Dadurch entstehen aber Ablesungsfehler, zu deren Vermeidung die Messungen in folgender Weise bewerkstelligt wurden.

Während die Eudiometerröhre durch die oben angesetzte T-Röhre [36]) mit der Atmosphäre in Verbindung stand, hängte ich die Niveaukugel so ein, daß die Wasseroberfläche in derselben und in der Eudiometerröhre bei einer bestimmten Marke (etwa 8 ccm) eben in einer horizontalen Ebene einspielte. Wurde dann in die mit Wasser gefüllte Röhre Gas eingeleitet, während sich die Niveaukugel in dieser Stellung befand, so stand es beim Durchgange der Flüssigkeitsoberfläche durch diese Marke unter Atmosphärendruck. In diesem Momente las ich an der mit dem Knallgasvoltameter verbundenen Eudiometerröhre in früherer Weise das Gasvolumen ab. Wohl war der Gasdruck im Elektrolysengefäße ein größerer, nämlich Atmosphärendruck plus dem Drucke der Flüssigkeitssäule in der Vorlage. Aber er war derselbe sowohl im Zeitpunkte der Messung als auch vor und nach der Gasentnahme. Deshalb achtete ich darauf, die Verbindung zur Eudiometerröhre nicht eher herzustellen als bis Gasblasen durch die Vorlage entwichen, also das Gas im Elektrolyseur den erwähnten Ueberdruck besaß.

[36]) Kohl, Inaugural-Dissertation S. 11 ff. München 1910.

Bei der Elektrolyse war es nötig, eine bestimmte niedrigere und gleichmäßigere Temperatur festzuhalten. Zu diesem Zweck war das Gefäß in einen weiteren gläsernen Zylinder gestellt, durch den ein starker Strom von Leitungswasser floß. Ein Ueberlaufgefäß sammelte das Kühlwasser zum Abflusse.

Zur Messung des Anodenpotentials wurde vermittels der Heberröhre der Kontakt des Elektrolyten mit der Zwischenflüssigkeit, als welche Schwefelsäure diente, hergestellt. Als Normalelektrode war eine Merkurosulfatelektrode ($Hg/Hg_2SO_4 \cdot 2\,n\,H_2SO_4$), deren Potential ich wiederholt mit der Wasserstoffelektrode feststellte, in Verwendung. Die Kompensation geschah auf übliche Weise mit der von Ostwald angegebenen Apparatur; der Rheostat war an eine Akkumulatorenzelle angeschlossen, sodaß 0,02 Volt leicht abgelesen und 0,01 Volt geschätzt werden konnten. Da das Potential an der Anode größer war als 2 Volt, so mußte in den Kompensationsstromkreis noch eine Akkumulatorenzelle, deren Spannung ich stets kontrollierte, gegengeschaltet werden. Die in der Heberröhre auftretenden Flüssigkeitspotentiale wurden vernachlässigt.

Vor Beginn der eigentlichen Versuche überzeugte ich mich noch von der Dichtigkeit und Brauchbarkeit meines Apparates und maß zu diesem Zwecke die Mengen des gasförmig entweichenden molekularen, sowie des in der Lösung vorhandenen aktiven Sauerstoffes, ferner die Strommenge mit Hilfe eines Kupfervoltameters. Die erhaltenen Werte für die Durchschnittsausbeute stimmten besonders nach kurz andauernden Versuchen genügend überein.

Versuche.

Im folgenden seien die Versuche wiedergegeben, welche ich mit Schwefelsäurelösung vom spezifischen Gewicht 1,45, 1,40, 1,35 und 1,30 ausführte. Dabei variierte ich die Stromdichte zwischen 50, 100, 150, 200, einmal sogar bis 400 Ampère/qdm bei konstanter Stromstärke. Der bei konstanter Stromdichte vorgenommene Wechsel der Stromstärke er-

streckte sich nur auf 0,75, 1,5 und 3 Ampère. Zuletzt erhöhte ich auch das gewöhnlich verwendete anodische Volumen des Elektrolyten von 150 ccm auf das Doppelte und ersetzte die Kühlung mit Leitungswasser durch Eiskühlung. Bei der Beurteilung dieser Versuchsreihe möge berücksichtigt werden, daß die Ausbeutewerte die Durchschnittswerte einer Meßdauer von ungefähr 5—10 Minuten sind, welche beim Ansammeln der nötigen Sauerstoffmenge verstrichen. Die Ungenauigkeiten, welche dadurch entstanden, daß sich an der Anode ein Teil des Sauerstoffes in Form von Ozon entwickelte, wurden nicht berücksichtigt. Denn wie eine spätere Tabelle zeigt, entstanden pro 1,5 Ampèrestunden nur 0,0015 gr Ozon im Durchschnitte, welche bei einer Meßdauer von 5 Minuten einen Verlust von 0,03 ccm Sauerstoff verursachen. Eine Heranziehung dieses Wertes zur Ausbeuteberechnung würde das Ergebnis nur sehr wenig ändern.

Zu den beiden ersten Versuchen verwendete ich 150 ccm Schwefelsäurelösung von 1,45 spezifischem Gewicht als anodischen Elektrolyten. Da mit dieser Säurekonzentration schon von Elbs und Schönherr mehrere Versuche ausgeführt worden sind, so suchte ich nur die Ausbeute mit der von jenen angegebenen Optimalstromdichte von 100 Ampère/qdm kennen zu lernen und zu erfahren, in welchem Grade die Ausbeute durch eine weitere Erhöhung der Stromdichte erniedrigt wird.

I.

Spez. Gew. 1,45; Vol. 150 ccm
J*):1,5 Am; Da=100Am/qdm

Zeit in Min.	Ausbeute in %	Anod. Potential in Volt
1		2,97
9		2,98
13	76,4	2,99
20	75,5	2,99
35	72,5	3,00
57	70,4	3,00
63	70,0	3,00
83	63,9	3,01
90	62,2	3,01
112	56,8	3,01
140	50,3	3,00
183	43,1	2,99
209	24,1	2,99
210	Ende	

Normalelektrode —0,67 Volt
Gegengeschaltet 1,95 Volt

II.

Spez. Gew. 1,45; Vol. 150 ccm
J : 3 Am; Da = 200 Am/qdm

Zeit in Min.	Ausbeute in %	Anod. Potential in Volt
5		3,05
7	61,1	
9		3,05
11	62,5	
13	62,5	
15		3,07
18	58,8	3,07
25	58,1	3,07
38	55,3	3,07
74	42,5	3,05
119	34,2	3,05
139	30,8	3,05
140	Ende	

Temperatur 19° Celsius.

Bei den folgenden Versuchen III mit VIII kam das gleiche Volumen einer Säure von 1,40 spezifischem Gewicht zur Anwendung. Um die Versuche von Elbs und Schönherr fortzusetzen, suchte ich auch für diese Säurekonzentration die Optimalstromdichte festzustellen. Dabei ging ich von einer Stromdichte von 50 Ampère.qdm aus (Versuch III), welche ich in den Versuchen IV und V auf 100 Ampère/qdm erhöhte. Wider Erwarten ergab die kleinere Stromdichte eine bessere Ausbeute, während sie nach den Angaben jener Autoren eine schlechtere als Versuch V hätte ergeben sollen. Bei den bisherigen Versuchen war aber die Stromdichte durch eine Aenderung der Stromstärke variiert worden, weil auch Müller und Schellhaas und meist

*) J bedeutet Stromstärke.

auch Elbs und Schönherr die Aenderung der Stromdichte durch einen Wechsel der Stromstärke bewirkt hatten. Durch Versuch VI konnte ich nun feststellen, daß auch der Einfluß der Stromstärke ein erheblicher ist, der sich nach Versuch VIII zu dem ungünstiger Stromstärke addiert. Im Versuch VII wurde daher die Erhöhung der Stromdichte auf 200 Ampère/qdm durch eine entsprechende Verkleinerung der in den Elektrolyten eintauchenden Anodenoberfläche vorgenommen.

III.

Sp. Gew. 1,40; Vol. 150 ccm
J: 0,75 Am; Da = 50 Am/qdm

Zeit in Min.	Ausbeute in %	Anod. Potential in Volt
3		2,93
6	86,3	
17		2,97
24	82,2	
27		2,97
34	79,2	2,97
44	76,8	2,97
62	75,4	2,96
97	71,5	2,96
144	64,3	2,96
164	57,5	2,95
179	57,5	2,95

Temperatur 12,5° Celsius.

IV.

Sp. Gew. 1,40; Vol. 170 ccm
J: 1,5 Am; Da = 100 Am/qdm

Zeit in Min.	Widerstände in Ohm	Potential in Volt
2	145	2,92
11	155	2,94
25	155	2,94
33	160	2,95
46	160	2,95
57	160	2,95
62	160	2,95
78	160	2,95
125	165	2,96
153	165	2,96
175	160	2,95
185	150	2,93
214	150	2,93
223	145	2,92
249	145	2,92
270	140	2,91
294	135	2,90
374	135	2,90

Normalelektrode —0,68 Volt.
Gegengeschaltet 1,95 Volt.

V.

Sp. Gew. 1,40; Vol. 150 ccm
J:1,50 Am; Da=100Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels	Ausb. in %	Potential in Volt
2			2,94
6	16	68,4	2,94
15	15	83,3	2,95
22	14	77,4	2,98
30	13	75,2	2,98
40	13	73,8	2,97
60	13	72,7	2,97
80	13	67,2	2,97
108	13	64,7	2,97
140	13	57,3	2,95
189	13	50,4	2,95
200	13	49,1	2,95

VI.

Sp. Gew. 1,40; Vol. 150 ccm
J : 3 Am; Da = 100 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
2			2,92
5		75,9	2,95
10	18	70,6	2,96
14	16,5	72,6	2,98
20	16	71,3	2,98
30	16	68,5	2,98
43	16	65,4	2,98
63	16	61,3	2,99
69	16	59,5	2,99
84	16	53,8	2,98
108	16	44,3	2,97
138	16	34,5	2,96
164	16	31,5	2,96
176	16	27,6	2,94

VII.

Sp. Gew. 1,40; Vol. 150 ccm
J:1,5 Am; Da = 200 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
2			3,01
4	13,5		3,01
8		75,7	3,01
14	13	74,3	3,01
21	12,5	73,7	3,01
39	12,5	71,3	3,01
64	12,5	67,8	3,01
66	Ende		

VIII.

Sp. Gew. 1,40; Vol. 150 ccm
J : 3 Am; Da = 200 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausbeute in %
7	16	65,4
12	16	66,4
19		65,2
29		64,2
39		62,4
55	16	55,8
74		44,7
94		39,7
106	16	38,5
166		30,9
179	16	27,2

Versagen des Nullelektrometers.

Diese Versuche ergeben, daß die Optimalstromdichte für eine Schwefelsäure von 1,40 spez. Gewichts gleichfalls ungefähr 100 Am/qdm beträgt. Es wurden mit dieser jedoch höhere Werte für die Maximalausbeuten[37]) gewonnen als in Schwefelsäuren 1,45 spez. Gewichts, sodaß für diese wohl eine niedrigere Stromdichte das Optimum an Ausbeute ergeben dürfte. Durch die nächste, mit dem gleichen Säurevolumen ausgeführte Versuchsreihe wurde auch für Säure von 1,35 spez. Gewichts die Optimalstromdichte kennen zu lernen versucht, dadurch, daß ich bei konstanter Stromstärke die Stromdichte von 50 auf 100, 150, 200, 300 und 400 Am/qdm steigerte. Als die günstigste Stromdichte wurde eine solche von 200 Am/qdm festgestellt. Versuch XII wurde zur Kontrolle des im VI. Versuche erhaltenen Ergebnisses unternommen.

IX.

Sp. Gew. 1,35; Vol. 150 ccm
J: 1,50 Am; Da = 50 Am/qdm

Zeit in Min	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
3	13		2,85
6		51	
7	13		2,86
10	13	51,8	2,87
15		51,8	2,88
30	13	53,5	2,88
38		51,8	2,87
44		49,2	2,87
57	13	48,3	2,86
68		46,8	2,85
78		45,6	2,85
91	13	43,9	2,85
105			2,87
120	13	50,0	2,90
131	13	48,3	2,90
180		44,5	2,89
215	13	36,3	2,88
220	Ende		

Infolge eines Fehlers am Rührwerk erst von 91 Minuten ab normaler Verlauf.

X.

Sp. Gew. 1,35; Vol. 150 ccm
J: 1,5 Am; Da = 50 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
1			2,89
5	13,5	57,7	2,92
10	13,5	59,1	2,92
15	13,5	60,1	2,92
20	13,5	58,6	2,92
25	13,5	57,1	2,92
38	13,75	56,7	2,93
47	14,0	55,6	2,93
60	14,0	54,9	2,93
80		52,7	2,93
110	14,0	51,6	2,93
135	14,0	47,6	2,93
173	14,0	45,6	2,93

[37]) Als Maximalausbeute sei die höchste während eines Versuches gemessene Ausbeute bezeichnet.

XI.

Sp. Gew. 1,35; Vol. 150 ccm
J:1,5 Am; Da = 100 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
1	12		2,93
4			2,94
5			2,95
10	13	67,4	2,96
15	13,5	66,6	2,97
29		65,8	2,97
36	13,5	64,6	2,97
56	13,5	61,7	2,97
78		58,2	2,98
100	13,5	56,0	2,97
120		54,0	2,99
127	13,5	54,0	2,99
187	13,5	46,8	2,99
210		44,6	2,99
270		41,0	3,00
290	13,5	36,9	3,00

XII.

Sp. Gew. 1,35; Vol. 150 ccm
J: 3 Am; Da = 100 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
5	14,5	61,3	3,09
10	16	61,8	3,10
13	16	61,8	3,11
17	16,5	60,8	3,11
24	17,0	60,1	3,11
33	17,5	59,6	
40	18	55,9	3,03
53	18	51,3	3,03
63	18	48,6	3,03
114	19	41,25	3,02

XIII.

Sp. Gew. 1,35; Vol. 150 ccm
J: 1,5 Am; Da = 150 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
6	13,0	69,5	3,03
12	13,5	68,8	3,03
17	14,0	68,4	3,03
22	14,0	66,8	3,03
30	14,0	65,0	3,03
40	14,0	63,9	3,03
57	14,0	61,1	3,03
72	14,0	59,0	3,05
90	14,0	55,8	3,05

XIV.

Sp. Gew. 1,35; Vol. 150 ccm
J: 1,5 Am; Da = 200 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
3	14		3,00
7	14	73,4	3,01
13	14	73,1	3,01
22	14,5	72,7	3,01
38	15,0	70,0	3,01
56	14,5	67,2	3,01
79	15,0	63,5	3,01
103	15,0	61,4	3,01

XV.

Sp. Gew. 1,35; Vol. 150 ccm
J : 1,5 Am; Da = 300 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
2			3,03
7	13	68,1	3,03
13	13	67,7	3,03
18	14	66,4	3,03
27	14	63,9	3,04
40	14	61,8	3,04
60	14,5	58,6	3,04
80	14,5	54,8	3,06

XVI.

Sp. Gew. 1,35; Vol. 150 ccm
J : 1,5 Am; Da = 400 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
1	12		3,03
7	14	65,7	3,03
12	15	65,1	3,03
18	15,5	63,5	3,03
36	16	61,1	3,03
46	16	59,2	3,03
65	16	54,8	3,03
85	16	52,2	3,04
88	Ende		

Die mit Schwefelsäure von 1,30 spez. Gewicht ausgeführten Versuche XVII und XVIII sollten im Vergleich zu den Versuchen III und X noch zum Beweise beitragen, welchen Einfluß bei gleicher Stromdichte die Säurekonzentration auf die Maximalausbeute, sowie auf den Verlauf der Ausbeute- und Potentialkurve ausübt.

XVII.

Sp. Gew. 1,30; Vol. 150 ccm
J : 1,5 Am; Da = 50 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
2			2,85
5	13		2,86
13		45,5	
18		46,2	
23		46,2	
37	13,5	44,8	2,89
50	13,5	40,9	2,89
65	13,5	39,6	2,87
78		37,9	2,87
123	14,0	31,7	2,85
146	14,5	30,6	2,85
150	Ende		

XVIII.

Sp. Gew. 1,30; Vol. 150 ccm
J : 1,5 Am; Da = 50 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
1	11,5		2,87
3	12,0	34,6	2,92
10	13,0	45,2	2,94
15	13,0	45,2	2,94
20	13,0	45,2	2,94
28	13,0	45,5	2,94
40	13,0	41,8	2,94
52	13,0	40,5	2,95
107	13,0	34,6	2,96
162	13,0	33,6	2,95
219	14,0	32,0	2,94
222	14,0	30,9	

Nun wurde die bisher in den Anodenraum eingetragene Säuremenge von 150 ccm verdoppelt, um die wahrscheinliche Verbesserung der Ausbeute infolge der Vergrößerung des Stromvolumens auch experimentell festzustellen.

XIX.

Sp. Gew. 1,45; Vol. 300 ccm
J: 1,5 Am; Da = 100 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
2	14,0		3,06
10	14,5	77,8	3,07
18	14,5	76,4	3,07
30		75,7	3,08
45		72,8	3,10
65	16,0	67,3	3,06
128	14,5	65,0	3,08
148	14,5	58,7	3,08
158	14,5	58,7	3,08
160	Ende		

Den Einfluß der Temperatur auf die Ausbeute haben zwar schon Elbs und Schönherr, sowie Müller und Schellhaas festgestellt; ich hielt es jedoch für nötig, selbst noch Versuche mit Eis als Kühlmittel anzustellen, um zu ersehen, mit welcher Durchschnittsausbeute damit eine mehrstündige Elektrolyse ausgeführt werden kann, und den Zusammenhang zwischen Ausbeute und Hydrolyse noch deutlicher zu zeigen.

XX.

Sp. Gew. 1,45; Vol. 300 ccm
J: 1,5 Am; Da = 100 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
1	5		3,00
2	5		3,01
12	6	77,2	3,02
19		78,4	
29	6	77,2	3,03
51		76,7	3,04
72	5,5	75,3	3,04
99	5	72,9	3,06
131	5,5	70,7	3,04
164	5,5	67,6	3,04
194	5,5	64,3	3,03
224	6	62,0	3,03
256	6	57,5	3,02
260	Ende		

Kühlung mit Eiswasser.

XXI.

Sp. Gew. 1,45; Vol. 300 ccm
J: 1,5 Am; Da = 50 Am qdm

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
1	4		2,98
4			3,00
9	5	77,4	3,00
16	5	78,1	3,00
28	5,5	78,1	3,00
79	6,0	74,4	3,00
129	7,0	69,6	3,00
166	10	61,7	2,98
170	Ende		

Kühlung mit Eiswasser.

In die vorliegenden Tabellen konnte der Uebersichtlichkeit wegen die Angabe der Ausbeute an aktivem Sauerstoffe nicht aufgenommen werden. Diese Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt und zwar sind auch die Mengen des in den verschiedenen Formen vorhandenen aktiven Sauerstoffes angegeben, welche sofort nach Elektrolysenende durch Titration bestimmt wurden. Leider war es bei diesen Versuchen unmöglich, eine gleich lange Dauer, wodurch diese Zusammenstellung übersichtlicher geworden wäre, einzuhalten.

No. des Versuchs	Spez. Gew. der Säure	Vol. des anod. Elektrol. ccm	Stromstärke in Ampère	Stromdichte in Am/qdm	Dauer d. Vers. in Minuten	Gewonnener aktiver Sauerstoff					Ozon pro 1,5 Ampèr stunde
						durch 1 Ampère-stunde gr	gesamt pro 1000 ccm gr	als $H_2S_2O_8$ %	als H_2SO_5 %	als H_2O_2 %	
I.	1,45	150	1,5	100	210	0,1950	6,8230	18,4	81,6	Spuren	0,001
II.	1,45	150	3	200	140	0,1308	6,0944	0,52	99,48	»	0,001
III.	1,40	150	0,75	50	179	0,3009	4,5144	54,6	45,4	Spuren	0,001
IV.	1,40	170	1,5	100	374	0,1405	8,7789	22,5	77,5	»	0,001
V.	1,40	150	1,5	100	200	0,2200	7,3256	50,7	49,3	»	0,001
VI.	1,40	150	3	100	176	0,1591	9,3366	40,5	59,5	»	0,002
VII.	1,40	150	1,5	200	66	0,3204a)	—	—	—	—	0,000
VIII.	1,40	150	3	200	179	0,1539	9,2340	30,66	69,34	Spuren	0,002
IX.	1,35	150	1,5	50	220	—	—	—	—	—	0,002
X.	1,35	150	1,5	50	173	0,1186	3,4063	71,5	28,5	Spuren	—
XI.	1,35	150	1,5	100	290	0,1746	8,4337	68,1	31,9	»	0,002
XII.	1,35	150	3	100	172	0,1424	8,1669	62,2	37,8	»	—
XIII.	1,35	150	1,5	150	90	0,2189	3,2832	86,8	13,2	»	0,002
XIV.	1,35	150	1,5	200	103	0,2971a)	—	—	—	—	0,001
XV.	1,35	150	1,5	300	80	0,2128	2,8317	90,1	9,9	—	0,002
XVI.	1,35	150	1,5	400	88	0,1987	2,9138	70,0	30,0	Spuren	0,002
XVII.	1,30	150	1,5	50	150	0,1329	3,3242	92,0	8,9	nicht vorh.	0,002
XVIII.	1,30	150	1,5	50	222	—	—	—	—	» »	0,003
XIX.	1,45	300	1,5	100	160	0,2287	3,0416	24,4	75,6	Spuren	0,000
XX.	1,45	300	1,5	100	260	0,2387	5,1688	46,2	53,8	»	0,001
XXI.	1,45	300	1,5	50	170	0,2498	3,5386	52,5	47,5	»	0,001

a) einer Kurve entnommener Durchschnittswert.

Versuchsergebnisse.

Vor allem ergibt sich aus dieser Zusammenstellung eine Bestätigung des Förster'schen Satzes[38]), daß das einer jeden Säurekonzentration entsprechende Optimum an Höchstausbeute eine desto höhere Stromdichte erfordere, je verdünntere Säure angewendet wird. Förster entnahm dies einer von Elbs und Schönherr aufgestellten Tabelle, in welcher die Ausbeuten kurzer Elektrolysen mit 5—100 Am/qdm Stromdichte angegeben sind. Die erwähnte Tabelle zeigt zugleich ein Steigen der Optimalausbeute, je verdünnter die Säure und je höher die Stromdichte gewählt wurde. Deshalb legte ich mir die Frage vor, ob sich nicht eine noch bessere Ausbeute gewinnen ließe, wenn jene Versuche mit noch höheren Stromdichten fortgesetzt werden. Denn in verdünnterer Säure verläuft die Hydrolyse langsamer, während die Verminderung der Ionenkonzentration nach der Theorie von Kaufler[39]) oder E. Müller[40]) aufgewogen würde durch eine stärkere Oxydation. Allein Versuch XIV, der bei Anwendung einer Stromdichte von 200 Am/qdm das Optimum aller mit Schwefelsäure von 1,35 spez Gewicht durchgeführten Versuche ergab, zeigt in der ersten Zeit der Elektrolyse sogar geringere Ausbeutewerte als die entsprechenden Versuche mit höheren Säurekonzentrationen. Die Ursache dürfte nur bei dem anodischen Potentiale zu suchen sein. Denn wie sehr Potential und Ausbeute zusammenhängen, lehrt der in anderer Absicht unternommene Versuch IX. Während bei Versuchen mit niedrigeren Stromdichten ein allmähliches Ansteigen des Potentiales zu bemerken ist, bleibt es bei Versuch XIV nahezu konstant. Da aber die Erhöhung der Stromdichte auch eine Steigerung des Potentiales hätte bringen sollen, so muß angenommen werden, daß die höhere Stromdichte zugleich auch eine stärkere Depolarisation zur Folge hatte, wahrscheinlich durch die Erwärmung, welche der Strom infolge der kleinen Elek-

[38]) Förster, Lehrbuch der Elektrochemie wässeriger Lösungen.
[39]) Kaufler, Z. f. Elektrochemie. XIII (1907) 633.
[40]) E. Müller, ebenda 681.

trodenoberfläche beim Eintritt in den Elektrolyten erzeugt. Dafür spricht auch der Umstand, daß bei den Versuchen XIII, XIV, XV und XVI die Temperatur der Elektrolytflüssigkeit gegen Ende des Versuches etwas zugenommen hat, ferner, daß die Hydrolyse weiter vorgeschritten ist als bei den entsprechenden Versuchen mit niederer Stromdichte.

Werden die von mir gemessenen Potentiale verglichen mit denen, welche Müller und Schellhaas angeben, so zeigt sich zuerst als Gemeinsames der Anstieg, der besonders bei Anwendung von verdünnterer Säure und niedriger Stromdichte und Stromstärke deutlicher hervortritt, wobei sich dann auch ein rasches Ansteigen der Ausbeute ersehen läßt. Der schließlich erreichte höchste Wert des Potentiales ist aber im Gegensatze zu den Untersuchungen jener Autoren nicht beständig, er sinkt vielmehr gleich der Ausbeute in langsamem Abstiege. Besonders klar läßt sich der Verlauf der Potentialwerte aus dem Versuche IV ersehen, bei welchem zwei Minuten nach Beginn ein anodisches Potential von 2,92 Volt, nach 125 Minuten von 2,96 Volt und nach 374 Minuten ein solches von 2,90 Volt gemessen wurde.

Dieser Potentialabfall kann zwei Ursachen haben: Nach Petrenko[41]) besteht die eine darin, daß bei dem gewöhnlich als Anodenmaterial verwendeten iridiumhaltigen Platin das Iridium leichter in Lösung geht und daher nach einiger Zeit eine aus einer Legierung dieser beiden Metalle bestehende Elektrode rauh werden muß. An einer rauhen Elektrode stellt sich aber, wie Förster angibt, ein niedrigeres Potential ein als an einer glatten und entsprechend der zunehmenden Unebenheit und der Menge des gelösten katalytisch wirkenden Platinmetalles muß dann die Ausbeute kleiner werden.

Als zweite Ursache kommt die Caro'sche Säure in Betracht; haben doch Müller und Schellhaas nachgewiesen, daß gleichzeitig mit dem Herabsinken der Ausbeute die Menge der Caro'schen Säure anwächst und Potential und Ausbeute emporschnellen, wenn man jenen Depolarisator

[41]) L. c.

verringert oder entfernt. Abgesehen von einem einzigen Versuche mit reiner Schwefelsäurelösung haben jene Autoren stets nur die Erzeugung von Persulfaten mit Potentialmessungen verfolgt. Ihre Elektrolyte enthielten daher weniger Wasserstoffionen und infolgedessen auch weniger Caro'sche Säure, welche gerade hingereicht haben mag einen Potentialanstieg zu verhindern.

Der zuerst von Müller und Schellhaas dargelegte innige Zusammenhang zwischen Potential, Ausbeute und Quantität der Sulfomonopersäure läßt sich auch aus allen oben wiedergegebenen Versuchen erkennen. Denn bei jenen Elektrolysen, welche sich nur durch ihre Dauer unterscheiden (z. B. Versuch IV und V), konnte ein desto höherer Prozentsatz des aktiven Sauerstoffes in Form von Caro'scher Säure festgestellt werden, je länger der Versuch ausgedehnt wurde, je geringer deshalb die Durchschnittsausbeute war. Ferner ergab die Analyse immer, wenn infolge höherer Säurekonzentration, Temperatur oder anderer, sekundärer Einwirkungen die Kurven für Potential und Ausbeute rascher dem Nullwerte zustrebten, einen weiteren Fortschritt in der Hydrolyse als bei den entsprechenden Versuchen, welche flachere Kurven ergaben. Es würde zu weit führen, verschiedenartige Versuche dieser Reihe, welche zum Beweise dienen können, anzuführen, weshalb ich auf die vorstehende Zusammenstellung verweisen muß. Besonders übersichtlich geht jene Tatsache aus einem Vergleiche der mit verschiedener Säurekonzentration ausgeführten Versuche hervor. Denn je weiter wir in der auf Seite 40 dargelegten Tabelle von konzentrierteren Säuren zu verdünnteren fortschreiten, desto langsamer sinkt die Ausbeute von ihrem Maximalwerte herab, desto weniger Caro'sche Säure wurde nach dem Versuche vorgefunden. Die Verzögerung der Hydrolyse ist auch der Grund für die Tatsache, daß mit der Verdünnung der Säure trotz der kleineren Höchstausbeute die Durchschnittsausbeute doch viel langsamer abnimmt.

Von der größten Wichtigkeit für Potential und Ausbeute ist die Temperatur. Durch ihre Erhöhung wird die

Hydrolyse der Ueberschwefelsäure beschleunigt, sodaß mehr Sulfomonopersäure für die Depolarisierung der Anode verfügbar wird. Besonders deutlich ist dies aus den Versuchen XX und XXI zu erkennen, bei welchen Eiswasser als Kühlmittel diente. Während am Schluß des Versuches XIX 75% des aktiven Sauerstoffes in Form von Caro'scher Säure vorhanden waren, betrug der entsprechende Wert nach dem XX. Versuch trotz der Verlängerung der Elektrolysendauer um 1,3 Stunden nur 53%. Zwar ist die Höchstausbeute nur ganz wenig vermehrt worden, aber nach ungefähr 160 Minuten ist in letzterem Versuche die Ausbeute um fast 10% höher als im XIX. und beträgt sogar nach vier Stunden noch ca. 60%.

Durch die Temperaturerhöhung wird jedoch nicht nur die Bildung depolarisierend wirkenden Materiales beschleunigt, sondern auch unabhängig von der Menge der Sulfomonopersäure die Depolarisation selbst begünstigt. Wenn auch nicht sehr deutlich, so geht diese Tatsache doch schon aus den Versuchen VI und XIX hervor. Bei dem letzteren war die Kühlung kurze Zeit unterbrochen worden, sodaß die Temperatur von 14,5° auf 16° anstieg. Dadurch wurde eine Erniedrigung des Potentiales um 0,04 Volt verursacht, welches nach Wiedereinschaltung der Kühlung sich wieder um 0,02 Volt erhöhte. Diese Potentialschwankung äußerte sich auf die Ausbeute dadurch, daß diese in 20 Minuten um 5%, nach Wiedereinschaltung der Kühlung in 63 Minuten nur um 2% herabsank. Noch besser dürfte Versuch XXII zum Beweise dienen, bei welchem zu Beginn das Einschalten der Kühlung unterlassen worden war, sodaß diese Elektrolyse nicht an die früheren angereiht werden konnte.

XXII.

Sp. Gew. 1,45; Vol. 300 ccm
J: 1,5 Am; D_a = 100 Am/qdm

Zeit in Min.	Temp. °Cels.	Ausb. in %	Potential in Volt
3	15,0		2,96
4	15,0		2,96
10		68,8	2,96
16		68,5	2,96
24		67,3	2,96
42		65,4	2,96
85	26,5	55,5	2,95
115	15,0	59,5	2,98
146	15,0	57,5	2,98

Im Gegensatz zu den früheren mit 100 Am/qdm Stromdichte ausgeführten Versuchen ist bei dieser Elektrolyse am Anfange kein Aufsteigen des Potentiales zu bemerken; es bleibt zuerst konstant und beginnt dann schon nach kurzer Zeit zu sinken, während sich die Temperatur erhöht. Erst als nach 85 Minuten die Kühlung in Gang gesetzt wurde, schnellte das Potential empor und mit ihm steigerte sich die Ausbeute. Diese Wirkung hätte nicht eintreten können, wenn die Potentialwerte nur von der Menge der Caro'schen Säure abhingen; denn diese wurde durch die Erniedrigung der Temperatur nicht vermindert. Es läßt sich also daraus der Schluß ziehen, daß durch Temperaturerhöhung nicht nur die Menge der Caro'schen Säure vermehrt, sondern auch ein größerer Anteil derselben zur Depolarisierung verbraucht wird.

Aber auch die Wirkung, welche hohe Stromdichte oder vermehrte Stromstärke auf Potential und Ausbeute ausüben, ist nur eine Folge der Temperatursteigerung. Für die erstere wurde dies bereits früher dargelegt und es dürfte sich aus den dort erwähnten Versuchen der Schluß ergeben, daß eine Erhöhung der Stromdichte infolge der Erwärmung immer auch eine Depolarisation der Elektrode zur Folge hat, daß

aber erst nach Ueberschreitung der Optimalstromdichte diese Depolarisierung größer wird als die Polarisation, welche die Steigerung der Stromdichte bewirkt.

Von erheblich ungünstigem Einflusse auf die Ausbeute erwies sich eine Vermehrung der Stromstärke, welche in dem meist verwendeten anodischen Flüssigkeitsvolumen von 150 ccm bereits eine relativ beträchtliche Temperaturerhöhung hervorrief. Diese Abnahme der Ausbeute läßt sich bei allen mit höherer Stromstärke ausgeführten Versuchen ersehen, besonders aus den Versuchen VI und XII, bei welchen die Stromdichte nicht geändert wurde So konnte z. B. bei dem ersteren Versuche, zu welchem ich 3 Ampère anwendete, eine um 3^0 Celsius höhere Temperatur gemessen werden als bei der mit der halben Stromstärke unternommenen V. Elektrolyse. Dieser Temperaturunterschied bewirkte, daß das Verhältnis des aktiven Sauerstoffes in Sulfomonopersäure und Ueberschwefelsäure bei Versuch VI 59,5:40,5 war, während es bei Versuch V trotz längerer Dauer nur 49:51 betrug. Elbs und Schönherr sowie Müller und Schellhaas haben keinen Wert darauf gelegt, den Einfluß der Stromstärke nachzuprüfen, sodaß ihre ergebnisreichen Versuche nicht immer vergleichbar sind.

Zwar kannten jene Autoren die Wirkung der Temperatur auf die Ausbeute gar wohl. Allein Müller und Schellhaas haben infolge anderer Ziele ihren Einfluß auf die Hydrolyse der Ueberschwefelsäure nicht näher untersucht und empfahlen zur Verbesserung der Ausbeute die Caro'sche Säure durch ein Reduktionsmittel wie gasförmige schweflige Säure zu zerstören. Auf diese Weise wird aber nicht nur ein beträchtlicher Teil des aktiven Sauerstoffes wieder vernichtet, sondern es steigert sich auch die Acidität durch Vermehrung der Schwefelsäure, wodurch die Hydrolyse noch mehr beschleunigt wird.

Nach dem bisher Besprochenen sind Säurekonzentration und Temperatur von größtem Einfluß bei der Darstellung der Ueberschwefelsäure. Aber auch vom Stromvolumen hängt die Durchschnittsausbeute in nicht allzu geringem

Maße ab. Denn in einer größeren Flüssigkeitsmasse sind die Persäuren weiter verteilt, sodaß diese empfindlichen Körper weniger mit der Anode in Berührung kommen. Dies äußert sich in einem langsameren Abfallen der Ausbeutekurve bei Anwendung eines größeren anodischen Flüssigkeitsvolumens; so ist z. B. bei Versuch XIX nach etwa 140 Minuten die Ausbeute um 8% höher als bei Versuch I nach der gleichen Zeit.

Wenden wir uns nun zu den Werten, welche die vorliegende Tabelle für das Ozon angibt. Der Einfluß der Temperatur zeigt sich bei ihnen darin, daß sie mit deren Steigerung höher werden. Dies geht z. B. aus Versuch VI hervor, der, mit doppelter Stromstärke und um 3° höherer Temperatur durchgeführt als der entsprechende Versuch V, pro 1,5 Ampèrestunden um 0,0006 gr mehr Ozon ergab als der letztere. Noch viel mehr trägt eine Steigerung der Stromdichte zu vermehrter Ozonbildung bei, wie sich aus einem Vergleiche der mit Schwefelsäure von 1,35 spezifischem Gewicht ausgeführten Versuche ersehen läßt. So wurde bei Versuch XVI mit 400 Am/qdm Stromdichte eine größere Durchschnittsmenge an Ozon erhalten als bei Versuch IX mit 100 Am/qdm, obwohl dieser um 200 Minuten länger dauerte. Es war daher beim ersteren Versuch schon zu Beginn die Ozonentwicklung eine erhebliche; denn diese wird desto stärker, je länger der Versuch andauert, je mehr Sauerstoff infolge der Verschlechterung der Ausbeute an der Anode entweicht. Zum Beweise können die Versuche XIX und XX dienen, von denen der letztere trotz besserer Kühlung einen höheren Wert für das Ozon ergab, eine Folge seiner um 100 Minuten längeren Dauer. Die Vermehrung der Ozonentwicklung im Verlauf der Elektrolyse durch eine von Stunde zu Stunde vorgenommene Titration zu zeigen, mußte im Interesse der Ausbeutemessungen unterlassen werden.

In anbetracht der stark depolarisierenden Wirkung, welche die Caro'sche Säure ausübt, ist es naheliegend, jene Versuche darauf hin zu prüfen, ob die Ozonbildung nicht durch

die Caro'sche Säure bedingt oder begünstigt wird. Denn Baeyer und Villiger beobachteten die Entwicklung von Ozon aus einem Gemische von Ueberschwefelsäure und Sulfomonopersäure, welches sie aus Persulfat und Schwefelsäure dargestellt hatten; dieses Gas stellte sich auch bei meinen an späterer Stelle beschriebenen Destillationen ein, wo es infolge seiner Menge recht belästigend war. Wenn nun ein Zusammenhang zwischen Sulfomonopersäure und Ozon vorhanden wäre, dann müßte die Menge des letzteren mit der Säurekonzentration zunehmen. Allein aus der Tabelle ist gerade das Gegenteil zu ersehen, nämlich, daß die Ozonentwicklung desto kräftiger wird, je verdünntere Säure zur Anwendung gelangte. Deutlich geht dies aus einem Vergleiche der Versuche III, IX und XVII bezw. XVIII hervor, bei welchen die durch 1,5 Ampèrestunden erzeugten Ozonmengen 0,0012, 0,0026 und 0,0028 bezw. 0,0037 gr betragen; auf die verschiedene Dauer dieser Versuche sei noch besonders hingewiesen. Diese Beobachtung stimmt überein mit den Angaben Targettis[42]) u. A., nach welchen man mit Säure von ungefähr 1,16 spezifischem Gewicht ein Maximum der Ozonbildung erreicht.

Es dürfte daher die Entstehung von Ozon wohl ein von der Bildung der Caro'schen Säure unabhängiger Vorgang sein und diese gelegentlich ausgeführten Bestimmungen des durch eine bestimmte Strommenge erzeugten Ozons können nur zu einer Bestätigung der Literaturangaben beitragen.

B. Versuche über den Einfluss des Elektrodenmaterials.

Noch bleibt es uns übrig, die zuerst erwähnte Ansicht über die Ursache des Potential- und Ausbeuteabfalles, nach welcher das Elektrodenmaterial von nicht unbedeutender Wirkung sein soll, auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Bisher war die Anode vor jedem Versuche sorgfältig am Gebläse ausgeglüht worden, um etwaige Rauheiten glatt zu schmelzen und so einen möglichst gleichwertigen Zustand der Elektrode

[42]) Targetti Gmelin-Kraut I. I 33 Nuovo Cim. 10 (1899) 360.

zu schaffen. Es dürfte also nicht zu erwarten sein, daß eine solche Elektrode schon zu Beginn der Elektrolyse die Ausbeute schwäche. Wohl aber müßten nach Petrenko's Ansicht bei länger andauerndem Stromdurchgange Anoden mit verschiedenem Iridiumgehalte auch verschiedene Ausbeuten ergeben.

Es gelang, drahtförmige Elektroden mit einem Iridiumgehalte von 10%, 0,6%, 0,1% und 0% zu beschaffen[43]). Zur Beantwortung der obigen Frage wurden je zwei Versuche gleichzeitig und unter denselben Bedingungen ausgeführt; nur die Anoden waren verschieden und zwar wurde zur Verhütung von Verwechslungen bei jedem Versuche die 0,6% Iridium enthaltende benützt und die andere mit dieser als dem tertium comparationis verglichen.

Die

Versuchsanordnung

war folgende:

In zwei Bechergläsern von 13 cm Höhe und 7 cm Durchmesser stand je eine gewöhnliche Tonzelle von 12,3 cm Höhe und 31 mm innerem Durchmesser, welche als Anodenraum diente. Sie war mit einem Gummistopfen verschlossen, der zwei Bohrungen zur Einführung von Elektrode und Gasableitungsrohr hatte. Einige Male gelangten auch Pukall'sche Tonzellen zur Verwendung; ihre Länge war 13,8 cm und ihr innerer Durchmesser 30 mm. Sie konnten mit denselben Stopfen verschlossen werden und standen in Bechergläsern der bekannten Wiener Form von 16,5 cm Höhe und 8 cm Durchmesser. Das Gasableitungsrohr war Z-ähnlich gebogen und tauchte mit seiner Mündung in einer Glaswanne unter Wasser[44]), sodaß der Druck ungefähr 4—5 cm Wassersäule betrug. Der dort entweichende Sauerstoff stieg in eine mit Wasser gefüllte Röhre von ungefähr 100 ccm Fassungsraum empor und wurde von da zur Messung in eine Hempel'sche Bürette hinübergeführt.

[43]) Diese Platindrähte stellte Herr Dr. G. Adolph zur Verfügung, wofür ihm auch an dieser Stelle ergebenster Dank gesagt sei.

[44]) Zur Zerstörung von Ozon enthielt dieses etwas Jodkalium und Natriumthiosulfat.

Zur Messung der Ausbeute war in den Stromkreis ein 15 %ige Kalilauge enthaltendes Oettel'sches Knallgasvoltameter eingeschaltet. Das aus demselben entweichende Gasgemisch wurde in einer ca. 120 ccm fassenden Röhre aufgefangen, welche durch eine solche von etwa 200 ccm Inhalt ersetzt wurde, nachdem die Ansammlung von 190 ccm Knallgas zur Erlangung genauerer Resultate sich als notwendig erwiesen hatte. Die drei erforderlichen Sammelröhren waren in gleichen Abständen mit Kork- bezw. Gummiring in Durchbohrungen eines Brettchens befestigt, welches auf dem ebenen Rande der Wanne verschoben werden konnte. So war es möglich, die Röhre gleichzeitig über die zugehörigen Gasableitungsröhrchen hinzuschieben und wieder zu entfernen.

Das Voltameter, sowie die beiden anderen Gefäße standen in einer größeren Blechwanne (17 × 30 × 12 cm), welche bis zum Rande mit Wasser gefüllt war. Ihr Inhalt wurde mit einer Gasflamme auf ungefähr 25° Celsius gehalten, um die in der Technik übliche Temperatur zu benützen.

Zur Prüfung, ob das Oettel'sche Voltameter auch richtig zeigt, wurde in den Stromkreis noch ein zweites Voltameter geschaltet, welches eine Platinanode und die gleiche Lauge als Elektrolyt enthielt. Ein nennenswerter Unterschied in den gleichzeitig gelieferten Knallgasmengen konnte nicht festgestellt werden, solange die Temperatur nur unbedeutend schwankte. Wohl aber ergaben sich erhebliche Unterschiede bei plötzlichen, größeren Schwankungen, wie die nachstehend angeführten besonderen Versuche beweisen mögen.

a) Voltameter mit Nickelanode.
b) Voltameter mit Platinanode.

I.

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	ccm Knallgas a)	ccm Knallgas b)	Unterschied
5	25			
12	25	88	89	−1,0
40	24			
60	36	90,4	89	+1,4
100	32	93,8	95	−1,2

II.

Zeit in Min.	Temp ° Cels.	ccm Knallgas a)	ccm Knallgas b)	Unterschied
0	25			
10	24	85,8	85,0	+0,8
25	30			
40	26,5	82,8	85,0	−2,2
125	24	84,7	84,5	+0,2
145	28	85,4	84,5	+0,9
195	25,5	84,1	84,5	−0,4

III.

Zeit in Min.	Temp. ° Cels.	ccm Knallgas a)	ccm Knallgas b)	Unterschied
0	12,0			
10	13,0	84,4	85	−0,6
32	13,5	84,9	85	−0,1
65	14,0	90,1	90	+0,1
94	15,0	84,6	85	−0,4
134	19,5	95,1	95	+0,1
166	20,5	94,8	95	−0,2
188	19,5	93,9	95	−1,1
207	25,0	94,8	95	−0,2
225	25,5	94,3	95	−0,7
285	31,0	93,1	95	−1,9
295	30,0	92,7	95	−2,3
310	35,0	94,2	95	−0,8

Diesen Versuchen ist zu entnehmen, daß das Nickelvoltameter eine größere Gasmenge lieferte, wenn ein schneller Temperaturanstieg das Nickeloxydhydrat zerstörte, um dann beim Abkühlen wieder eine geringere zu geben, weil ein Teil des nascierenden Sauerstoffes zur Bildung von neuem Nickeloxydhydrat verbraucht wurde. Ich achtete daher darauf, die Temperatur möglichst konstant zu halten, und führte dies in der Weise aus, daß ich vor jeder Gasentnahme zur Messung die um 1—2° gesunkene Temperatur des Bades wieder auf 25° erhöhte.

Die zum Vergleiche dienenden Anoden waren mit Paraffin in ein unten verengertes Röhrchen eingeschmolzen. So konnte nicht nur der Anodenraum luftdicht abgeschlossen, sondern auch die Stromdichte genau festgelegt werden, dadurch, daß auch das Röhrchen in die Flüssigkeit eintauchte, wodurch der aus dem Paraffin herausragende Teil des Platins sich vollständig in der Flüssigkeit befand. Eine Zerstörung des Paraffins war in einem so verdünnten Elektrolyten noch nicht zu befürchten. Obwohl das sorgfältige Einschmelzen eines abgemessenen Teiles der Elektrode, welche vor jedem Versuche ausgeglüht wurde, jedesmal

sehr umständlich war, so wurde es doch nie unterlassen, weil nur auf diese Weise bei zwei gleichen Anordnungen genau dieselbe Stromdichte gewährleistet war. Der eintauchende Teil der Anode mußte in Anbetracht der geringen Zellenhöhe spiralig aufgewunden werden; denn die stets angewendete Stromdichte von 50 Am/qdm und Stromstärke von 1 Ampère erforderte bei einem Durchmesser von 0,5 mm der Drähte eine Länge von 127,3 mm.

Die Kathoden, dünne Drähte aus Platiniridium, waren in mehreren Windungen auf die Tonzelle aufgewickelt. Sie wurden niemals entfernt und bei Verwendung Pukall'scher Tonzellen durch Platinbleche ersetzt.

Die Elektrolyte für den Anoden- und Kathodenraum waren nicht von gleicher Art. In den letzteren wurde wegen seiner Größe stets 20%ige Schwefelsäure eingeführt. Der Anolyt war bei den verschiedenen Versuchen wechselnd. Meistens wurden Lösungen der Alkalibisulfate, welche bei 25° mit dem Salze gesättigt waren, benützt. Die Anwendung derselben geschah hauptsächlich aus Rücksicht auf die Ozonbildung, welche in diesem Falle nicht so stark ist, als bei Verwendung reiner Schwefelsäurelösung. Denn eine Abdichtung wie früher ließ die Art der Versuchsanordnung nicht leicht zu. Eine Aenderung in den Versuchsergebnissen kann dadurch nicht eintreten, weil für die Elektrolyse von Bisulfatlösungen dieselben Anionen in Betracht kommen.

Die Salze wurden vor ihrer Verwendung qualitativ untersucht und frei von Verunreinigung befunden. Besonders eine Reaktion auf Halogene wurde nicht erhalten. Zur Auflösung wurde das im Laboratorium bereitstehende destillierte Wasser nicht direkt benützt, sondern vorher nochmals aus einem Kupferkessel mit Zinnkühler destilliert und auch davon nur der Mittellauf verwendet. Seine wiederholt gemessene Leitfähigkeit war 1 bis $3 . 10^{-6}$ rec. Ohm.

Die Konzentrationen der Lösungen waren folgende:

$KHSO_4$	: 287,3 gr	gesamt	H_2SO_4	in 1 l,	130,9 gr	in	K_2SO_4
$NaHSO_4$	: 629,3 »	»	»	»	»	314,0 »	»	Na_2SO_4
NH_4HSO_4	: 825,9 »	»	»	»	»	432,4 »	»	$(NH_4)_2SO_4$
H_2SO_4	: 702,0 »	»	»	»	»	= 1,40 spez. Gew.		

Versuche.

Im folgenden sind die Versuche der Uebersichtlichkeit wegen aneinander gereiht. Die Stromstärke war stets 1 Ampère, die Stromdichte 50 Am/qdm. Der Inhalt der beiden Tonzellen war beim einzelnen Versuche gleich und betrug 60—70 ccm. Die immer verwendete 0,6 % Iridium enthaltende Anode sei als die 1. bezeichnet.

I.
Elektrol. $KHSO_4$-Lösung
2. Anode: Pt. chem. rein
Gewöhnliche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
10	52,4	52,1	—0,3
40	48,2		
80	38,48	36,33	—2,15
125	31,63	24,9	—6,73
145	28,3	21,64	—6,66
195	22,2	16,5	—5,7
240	22,07	16,43	—5,64
280	17,6	13,7	—3,9
330	17,4	13,5	—3,9

II.
Elektrol. $KHSO_4$-Lösung
2. Anode: Pt. chem. rein
Gewöhnliche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2 Anode	
10	48,1	47,77	—0,33
20	51,18	50,0	—1,18
30	50,4	49,76	—0,64

III.
Elektrol. $KHSO_4$-Lösung
2. Anode: Pt. 0,1 % Ir.
Gewöhnliche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
10	18,9	18,9	0,0
25	20,8	21,87	+1,07
40	19,7	20,8	+1,1
89	15,2	16,26	+1,06
119	14,8	16,47	+1,67
145	9,7	10,4	+0,7
180	8,86	10,3	+1,44
213	8,97	10,38	+1,41

IV.
Elektrol. $KHSO_4$-Lösung
2. Anode: Pt. 10 % Ir.
Gewöhnliche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
10	10,5	9,4	—1,1
25	17,2	17,9	+0,7
45	16,2	17,2	+1,0
65	16,3	14,9	—1,4
95	13,8	12,4	—1,4
125	10,7	9,6	—1,1
155	10,2	9,2	—1,0
220	9,18	6,82	—2,36
245	9,28	7,2	—2,08

V.

Elektrol. $NaHSO_4$Lösung
2. Anode: Pt. chem. rein
Gewöhnliche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	2. Anode	Unterschied
8	15,3	16,37	+1,07
24	26,88	27,6	+0,72
40	27,3	28,03	+0,73
60	26,4	26,77	+0,37
80	25,18	26,6	+1,42
100	24,1	24,1	0,0
130	21,9	23,3	+1,4
165	22,14	23,57	+1,43
205	23,28	23,7	+0,42

VI.

Elektrol. NH_4HSO_4-Lösung
2. Anode: Pt. chem. rein
Gewöhnliche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	2. Anode	Unterschied
17	79,8	79,4	−0,4
47	81,8	81,7	−0,1
115	79,9	79,7	−0,2
174	77,3	77,5	+0,2
212	74,3	74,0	−0,3
246	71,3	70,8	−0,5
280	67,5	66,4	−1,1
315	62,5	62,5	0,0
359	55,3	58,3	+3,0
390	52,2	54,9	+2,7

VII.

Elektrol. NH_4HSO_4-Lösung
2. Anode: Pt. 0,1 % Ir.
Pukall'sche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	2. Aonde	Unterschied
15	78,5	79,2	+0,7
46	80,3	82,5	+2,2
77	78,2	82,2	+4,0
107	77,0	80,2	+3,2
140	73,7	77,1	+3,4
179	70,9	74,8	+3,9
217	68,3	72,4	+4,1

VIII.

Elektrol. NH_4HSO_4-Lösung
2. Anode: Pt. 0,1 % Ir.
Pukall'sche Tonzellen
davon die zweite ersetzt

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	2. Anode	Unterschied
18	79,8	78,4	−1,4
47	82,4	81,3	−1,1
80	81,9	80,3	−1,6
118	79,4	78,2	−1,2
160	77,4	75,1	−2,3
200	75,0	72,8	−2,2

IX.
Elektrol. NH_4HSO_4-Lösung
2. Anode: Pt. 0,1 % Jr.
Gewöhnliche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
34	78,7	78,0	−0,7
74	78,4	78,4	0,0
110	77,2	76,6	−0,6
145	75,1	74,0	−1,1

X.
Elektrol. H_2SO_4-Lösung
2. Anode: Pt. chem. rein
Pukall'sche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
17	64,3	62,3	−0,2
42	67,0	63,1	−3,9
73	61,0	54,5	−6,5
108	54,8	46,8	−8,0
142	44,6	41,9	−2,7
168	39,0	38,3	−0,7
220	26,4	26,7	+0,3
268	17,4	17,8	+0,4

XI.
Elektrol. H_2SO_4-Lösung
2. Anode: Pt. chem. rein
Pukall'sche Tonzellen

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
24	60,7	60,6	−0,1
78	59,5	59,2	−0,3
93	51,5	52,2	+0,7
129	44,3	45,1	+0,8
164	38,5	38,5	0,0
204	33,4	33,2	−0,2
241	26,7	28,0	+1,3
274	20,4	22,6	+2,2
303	16,2	18,9	+2,7

Starke Entwicklung von Ozon.
Temperatur des Bades 12—13° Celsius.
Spuren von NH_3 nachweisbar. NH_3 nicht mehr nachweisbar.

Ergebnisse.

Ueberblicken wir die Versuche I, II, V, VI, X und XI, in welchen mit verschiedenen Salzen die 0,6 % Iridium enthaltende Anode mit einer solchen aus chemisch reinem Platin verglichen wurde! Die Resultate sind nicht konstant; denn während im I. und II. Versuche die mit der reinen

Elektrode erhaltenen Ausbeuten sogar niedriger sind, wurden beim V. Versuch höhere erhalten und in den Versuchen VI, X und XI sind sie teils größer, teils kleiner. Die Unterschiede in den Ausbeuten machen also sehr den Eindruck des Zufälligen, welcher durch die mit der 0,1% Iridium enthaltenden Elektrode durchgeführten Versuche noch verstärkt wird. In Versuch VII, zu welchem ich Pukall'sche Tonzellen verwendete, ergab die iridiumärmere Elektrode eine um 2—4% höhere Ausbeute. Da ich befürchtete, es möchte die zweite Tonzelle nicht dicht genug sein, so ersetzte ich diese durch eine gut gereinigte andere von gleicher Art. Die überraschende Folge war, daß ich nun mit der iridiumreicheren Elektrode eine bessere Ausbeute erhielt. Dieses unmögliche Ergebnis erweckte den Anschein, als seien diese Tonzellen infolge sehr verschiedenen Durchlaßvermögens unbrauchbar für solche Versuche. Daher verwendete ich zu einem weiteren Versuche wieder gewöhnliche Tonzellen. Allein die Resultate dieses Versuches stehen zu denen des Versuches III in einem gleichen Gegensatze wie der VIII. zum VII. Versuche.

Es zeigt sich also deutlich, daß die Unterschiede der Ausbeuten nicht vom Anodenmaterial herrühren, sondern der Ausdruck anderer Einflüsse sind. Als ein solcher kommt in erster Linie ein verschiedenes Durchlaßvermögen der Zellen in Betracht. Da jedoch die Zellen so tief in der Kathodenflüssigkeit standen, daß auch die Stopfen noch teilweise unter der Oberfläche waren, so dürfte wohl kaum ein Entweichen von Gas durch das Diaphragma stattgefunden haben; es bleiben auch die Unterschiede in den Ausbeuten während eines Versuches nicht konstant und ändern sich auch nicht regelmäßig. Es dürfte daher der Einfluß des Zellenmateriales vielmehr nur durch einen verschiedenen Gehalt an potentialerhöhenden Verunreinigungen bedingt sein. In dieser Ansicht wird man noch bestärkt, wenn die mit Kaliumbisulfatlösung ausgeführten vier ersten Versuche daraufhin angesehen werden. Denn trotz der gründlichen Reinigung der Tonzellen vor Beginn der Versuche sind die

Ausbeuten der zweiten Elektrolyse kleiner als die der ersten. Vor dem III. Versuche tauchte ich die Zellen noch einige Zeit in warme, sehr verdünnte Schwefelsäure und ließ sie dann noch 1,5 Tage in reinem Wasser stehen. Die Höchstausbeute bei der darauffolgenden Elektrolyse ist beträchtlich niedriger als bei der zweiten. Doch sind noch nicht alle Verunreinigungen entfernt worden, denn bei einem weiteren Versuche ist abermals eine Abnahme der mit der ersten Anode erzielten Ausbeuten zu konstatieren. Aus dem gleichen Grunde ergab auch Versuch IX weniger hohe Ausbeuten als der mit denselben Zellen und Lösungen ausgeführte VI. Versuch. Auch bei den zwei mit Schwefelsäurelösung unternommenen gleichen Versuchen X und XI weist der erste höhere Ausbeutewerte auf. Da die Zellen zu Versuch VI bis VIII verwendet worden waren, so enthielten sie noch Spuren von Ammoniak und sicherlich noch andere, die Ueberschwefelsäurebildung begünstigende Verunreinigungen, welche sie während der mehrtägigen Aufbewahrung aufgenommen hatten.

Es ist also der Einfluß selbst der kleinsten Verunreinigungen viel größer als derjenige, den das Verhältnis Ir: Pt in einer Elektrode bei Verwendung absolut reiner Elektrolyte ausüben könnte. Solch reine Lösungen herzustellen war mir aber nicht möglich; denn das doppeltdestillierte Wasser ist nach mehrstündigem Stehen nicht mehr besser als das einmal, aber frisch destillierte. Auch sind in einem großen Laboratorium zu viel Salmiakdämpfe vorhanden, dessen beide Ionen die Ausbeute fördern, und überdies dürfte es kaum möglich sein zwei Tonzellen zu finden, welche von der Schwefelsäure gleich stark angegriffen werden. So mußten z. B. für die zuerst entnommene Elektrolysenreihe (Seite 32—40) drei Tonzellen in Benützung genommen werden, weil sie nach einiger Zeit so durchlässig wurden, daß sie die Sicherheit der Ausbeutemessungen beeinträchtigten. Solche Versuche hätten in diesem Falle auch wenig Wert, weil sich die Technik zur Herstellung der Persulfate oder Ueber-

schwefelsäure nicht einmal so reiner Lösungen bedient, wie sie bei diesen Versuchen zur Anwendung kamen.

Damit hat sich nun die Aufgabe dahin verändert zu untersuchen, ob sich Platinelektroden mit verschiedenem Gehalte an Iridium gegen potentialerhöhende Anionen nicht verschieden verhalten. Die in den Versuchen IV, VI, VII, X und XI gegen Ende ansteigenden Ausbeutedifferenzen lassen vermuten, daß die physikalische Beschaffenheit der Anode sich während des Stromdurchgangs tatsächlich ändert.

Als solchen Zusatz wurde die Salzsäure gewählt, weil das Chlorion wegen seiner starken Wirkung[45]) das zweckmäßigste ist und wegen seines häufigen Vorkommens leicht auch ohne besondere Absicht in die Lösungen hineingelangt. Die folgenden Versuche XII mit XXI unterscheiden sich von den früheren nur dadurch, daß dem Elektrolyten vor Beginn des Versuches einige ccm einer Salzsäurelösung zugefügt wurden. Zur Herstellung dieser Lösung ging ich von n/10 Salzsäurelösung aus, welche durch Zusatz der betreffenden Bisulfatlösung in gewünschter Weise verdünnt wurde, um eine übermäßige Verdünnung des Elektrolyten durch Wasser zu vermeiden.

Versuche mit Salzsäurezusatz.

Wie die früheren Versuche, so wurden auch diese mit einer Stromstärke von 1 Ampère und einer Stromdichte von 50 Am/qdm ausgeführt. Die zwölfte Elektrolyse ausgenommen kam stets $NaHSO_4$-Lösung als anodischer Elektrolyt zur Verwendung. Ein Wechsel der Tonzellen (gewöhnliche) wurde nicht mehr vorgenommen.

[45]) Elbs und Schönherr, Müller und Schellhaas l. c.

XII.

Elektrol. $KHSO_4$Lösung
2. Anode: Pt. 10 % Ir.
Zusatz: 12,5 ccm n/100 HCl

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	Ausbeute 2. Anode	Unterschied
10	58,0	56,6	—1,4
33	53,5	50,5	—3,0
64	41,0	36,4	—4,6
101	27,2	22,5	—4,7
136	20,6	16,5	—4,1
173	15,1	14,1	—1,0
215	11,6	11,9	+0,3
243	7,9	6,9	—1,0
271	7,2	5,5	—1,7
302	7,4	5,4	—2,0

XIII.

Elektrol. $NaHSO_4$-Lösung
2. Anode: Pt. chemisch rein
Zusatz: 1 Tropfen konz. HCl

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	Ausbeute 2. Anode	Unterschied
10	62,4	59,1	—3,3
28	72,5	70,7	—1,8
50	71,1	68,6	—2,5
82	67,4	65,3	—2,1
108	64,6	61,4	—3,2
139	55,4	52,1	—3,3
180	46,8	45,4	—1,4
226	37,2	38,3	+1,1
262	36,2	37,3	+1,1
294	34,2	34,5	+0,3
340	29,8	29,4	—0,4
385	25,5	24,5	—1,0
415	22,5	21,1	—1,4

XIV.

2. Anode: Pt. chemisch rein
Zusatz: 10 ccm n/100 HCl

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	Ausbeute 2. Anode	Unterschied
17	59,1	57,7	—1,4
50	61,4	60,5	—0,9
83	57,3	55,8	—1,5
125	50,8	50,3	—0,5
160	44,6	42,8	—1,8
196	37,5		
233	31,6	30,9	—0,7
274	28,3	27,9	—0,4
316	26,0	25,7	—0,3
356	20,4	20,5	+0,1
393	20,5	20,1	—0,4
426	18,6	18,2	—0,4
457	17,7	17,3	—0,4

XV.

2. Anode: Pt. 0,1 % Ir.
Zusatz: 10 ccm n/100 HCl

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	Ausbeute 2. Anode	Unterschied
15	58,8	57,1	—1,7
43	61,4	61,1	—0,3
77	57,5	57,0	—0,5
107	51,4	51,7	+0,3
139	43,6	44,3	+0,7
176	35,6	36,2	+0,6
213	30,3	30,9	+0,6
251	25,8	26,4	+0,6
279	25,2	25,7	+0,5

Bei den folgenden Versuchen kam als zweite Anode immer 10% Iridium enthaltendes Platin zur Verwendung. Nur die Menge der zugesetzten Salzsäure ist noch eine verschiedene.

XVI.

2. Anode: Pt. 10% Ir.
Zusatz: 5 ccm n/100 HCl

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
8	51,7	48,9	—2,8
30	57,9	55,8	—2,1
50	54,1	51,7	—2,4
78	46,8	44,3	—2,5
105	41,3	39,5	—1,8
139	38,2	37,9	—0,3
179	26,4	26,4	0,0
210	28,6	27,5	—1,1
240	28,0	26,7	—1,3
278	26,9	24,5	—2,4
308	26,0	24,2	—1,8

XVII.

2. Anode: Pt 10% Ir.
Zusatz: 5 ccm n/100 HCl

Zeit in Min	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
20	58,1	56,9	—1,2
62	57,2	56,3	—0,9
97	51,7	49,7	—2,0
134	45,1	43,6	—1,5
171	38,7	37,3	—1,4
208	33,6	31,7	—1,9
240	30,3	27,6	—2,7
274	27,6	24,8	—2,8
315	25,7	22,1	—3,6
350	24,1	20,5	—3,6
388	22,0	18,1	—3,9
426	21,1	17,5	—3,6
468	19,2	15,7	—3,5

XVIII.

2. Anode: Pt. 10% Ir
Zusatz: 10 ccm n/100 HCl

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
16	55,6	56,8	+1,2
53	57,1	57,8	+0,7
90	49,5	49,5	0,0
129	43,0	41,8	—1,2
170	38,3	35,9	—2,4
213	37,1	30,9	—6,2
251	35,7	27,1	—8,6
290	33,5	24,7	—8,8
347	26,4	22,3	—4,1
388	23,9	21,3	—2,6
426	21,4	19,4	—2,0

XIX.

2. Anode: Pt. 10% Ir.
Zusatz: 12,5 ccm n/100 HCl

Zeit in Min.	Ausbeute		Unterschied
	1. Anode	2. Anode	
10	61,6	60,5	—1,1
30	63,8	63,1	—0,7
55	59,5	59,1	—0,4
80	55,1	54,3	—0,8
110	46,7	45,3	—1,4
140	42,1	41,0	—1,1
170	38,1	35,8	—2,3
210	38,2	34,4	—3,4
240	33,2	30,1	—3,1
260	32,5	30,4	—2,1

XX.
2. Anode: Pt. 10% Ir.
Zusatz: 20 ccm n/100 HCl

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	Ausbeute 2. Anode	Unterschied
17	60,5	60,7	+0,2
88	61,8	54,6	—7,2
123	52,7	44,2	—8,5
162	43,8	38,8	—5,0
202	37,9	36,8	—1,1
244	34,5	35,5	+1,0
282	32,0		
317	30,7	27,4	—3,3
349	28,8	23,5	—5,3

XXI.
2. Anode: Pt. 10% Ir.
Zusatz: 20 ccm n/100 HCl

Zeit in Min.	Ausbeute 1. Anode	Ausbeute 2. Anode	Unterschied
15	57,2	58,6	+1,4
46	62,9	63,0	+0,1
83	57,7	57,6	—0,1
120	50,2	50,1	—0,1
158	42,5	42,4	—0,1
196	36,7	37,1	+0,4
231	33,7	34,5	+0,8
268	31,5	32,8	+1,3
303	29,0	28,9	—1,0
330	27,8	25,5	—2,3

Versuchsergebnisse.

Bei den Versuchen XIII mit XV wurde chemisch reines Platin und 0,1% Iridium enthaltendes zum Vergleiche verwendet. Im ersten sind die Ausbeuteunterschiede sehr unregelmäßig, was vielleicht die nicht genau gleiche Größe der Salzsäuretropfen verursacht haben mag. Bei den zwei nächsten Elektrolysen verschwinden die Schwankungen nach einiger Zeit; dann bleiben die Differenzen sehr konstant, dazu sind ihre Werte so gering, daß sie die Art der Ausbeutemessung verschuldet haben kann. Darnach sind also Elektroden, deren Iridiumgehalt nur gering ist, dem chemisch reinen Platin als gleichwertig zu bezeichnen.

Haben die Elektroden aber einen großen Gehalt an Iridium und wurde der Versuch auf einen längeren Zeitraum ausgedehnt, dann scheinen, soweit es die unvermeidlichen Schwankungen erkennen lassen, die ohnehin immer negativen Differenzen in den Ausbeuten mit der Dauer der Elektrolyse größer zu werden. Es dürfte also die Behauptung Petrenko's in der Tat zutreffen. Allein die Menge des Iridiums, welche mehr in Lösung geht als die des Platins,

ist dann viel kleiner als Petrenko annahm und so außerordentlich gering, daß wohl erst nach wiederholtem Gebrauche ohne jedesmaliges Ausglühen die Elektrode so rauh wird, daß sie eine merklich niedrigere Ausbeute verursacht als eine solche aus reinem Platin.

Dagegen spielt ein erheblicher Iridiumgehalt der Elektrode in anderer Hinsicht eine wichtigere Rolle. Während nämlich in den Vergleichen der iridiumarmen bezw. -freien Elektroden das Vorzeichen der Ausbeutedifferenzen infolge des häufigen Wechsels ohne Zweifel ein zufälliges ist, bleibt es bei Verwendung 10% Iridium enthaltenden Platins fast immer negativ. Die Annahme, eine ungleiche Behandlung der Elektroden beim Ausglühen möchte die Ursache sein, darf sicher als unzutreffend bezeichnet werden. Vielmehr dürften diese Versuche den Schluß zulassen, daß Salzsäure das Potential an einer reinen Platinanode stärker erhöht als an einer iridiumhaltigen, daß aber diese Verschiedenheit in ihrer Wirkung erst an stark mit Iridium legiertem Platin deutlich erkennbar wird. Diese Folgerung stimmt überein mit den Potentialmessungen, welche Müller und Scheller[46]) ausgeführt haben. Sie maßen nämlich bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure nach Zusatz gleicher Salzsäuremengen an reiner und iridiumarmer Anode ein höheres Potential als an einer 10% Iridium enthaltenden.

Von Interesse ist auch der Grad der Ausbeutesteigerung durch verschiedene Mengen der Salzsäure. So betrug in Versuch IV die Höchstausbeute 17%, in Versuch XII nach einem Zusatze von 12,5 ccm n/100 HCl = 0,0045 gr HCl 53%; 0,0018 gr HCl erhöhten die Höchstausbeute von 27% (Versuch V) auf 57% (Versuch XVI und XVII), ein Tropfen konz. Säure sogar auf 72% (Versuch XIII). Diese Steigerung wächst in diesen Versuchen wohl mit der Menge des Zusatzes an, ist ihr aber nicht proportional. Denn eine Verdoppelung der bei Versuch XVI und XVII verwendeten Menge erhöhte die Erstausbeute nur auf 61% (Versuch XIV und XV), eine weitere kleine Vermehrung auf 12,5 ccm be-

[46]) Müller und Scheller l. c.

wirkte eine Höchstausbeute von 63% (Versuch XIX), die sich auch bei Anwendung von 20 ccm nicht mehr steigerte (Versuch XX und XXI).

Die Wirkung der Salzsäure ist also desto größer, je weniger von ihr schon vorhanden ist, und es ist daher leicht begreiflich, daß schon Spuren von Verunreinigungen die Ausbeuten stark beeinflußen müssen. Diese geringen Verunreinigungen der Lösung, Tonzelle u. s. w. scheinen auch die Ursache der in der Literatur wiederholt auftauchenden Klagen über unregelmäßige Ausbeuten zu sein, wofür immer die Anode verantwortlich gemacht wurde. Es ist anzunehmen, daß auch die auf Seite 32—40 beschriebenen Elektrolysen unter dem Einflusse solcher Verunreinigungen standen; doch ist eine wesentliche Aenderung der gefundenen Beziehungen nicht wahrscheinlich, weil die Reinigung der Apparatur, die Herstellung verdünnter Schwefelsäure aus konzentrierter usw. stets in gleicher Weise geschah.

Konnte durch fortgesetzte Erhöhung des Salzsäurezusatzes bei den letzten Versuchen auch keine proportionale Steigerung der Höchstausbeute erzielt werden, so nimmt doch die Gesamtausbeute mit ihr zu, weil die größere Menge der Salzsäure erst nach längerer Zeit entfernt wird. Denn in Versuch XVI ist die Ausbeute nach 240 Minuten 28%, in Versuch XIV nach 233 Minuten 31%, in Versuch XIX nach 240 Minuten 33%, in Versuch XIII nach 262 Minuten noch 36%. Schließlich stellt sich in allen Fällen der gleiche Zustand ein, wie z. B. ein Vergleich der Ausbeuten

bei Versuch IV und XII nach 245 bezw. 243 Minuten
» » XIV » XIX » 232 » 240 »
» » XX » XXI » 244 » 231 »

ergibt.

Es ist somit noch ein dritter Grund für das rasche Abfallen der Ausbeute möglich: die elektrolytische Entfernung potentialerhöhender Ionen. Doch dürfte er kaum in Betracht kommen, wenn solche Ionen nicht besonders zugesetzt werden und reines Material zur Verwendung gelangt. Es ist nämlich anzunehmen, daß so geringe Mengen aus dem Elektrolyten

nicht entfernt werden, sondern zurückbleiben und ihre spezifische Wirkung unverändert ausüben.

C. Weitere Versuche über den Einfluss der Hydrolyse auf die Ausbeute.

Von den drei bisher besprochenen Ursachen des Ausbeuteabfalles während der Elektrolyse dürfte also nur eine von wesentlicher Bedeutung sein: die Anwesenheit der Caro'schen Säure. Außer den auf Seite 32—40 angegebenen Elektrolysen geht diese Tatsache besonders aus dem folgenden

Versuch

hervor. Bei dieser Elektrolyse wurde die Anwendung der Tonzelle vermieden durch einen Zusatz, der zur Bildung eines Diaphragmas auf der Kathode führt. Zu diesem Zwecke wurde dem Elektrolyten 5 ccm Kaliumferricyanidlösung (bereitet aus 5 ccm einer gesättigten Lösung dieses komplexen Salzes und 15 ccm Ammonbisulfatlösung) entsprechend den Vorschriften des D. R. P. 205067 Kl. 12 i[47]) zugefügt. Der Apparat bestand aus einem Glaszylinder von 11 cm Höhe und 4,5 cm innerem Durchmesser. Zum Verschluß diente ein eingeschliffener Glasstopfen, in den zur Einführung der Elektroden zwei Röhrchen eingeschmolzen waren, wovon das eine, ein T-Rohr, auch die Ableitung des Gases besorgte. Das entweichende Knallgas wurde zur Messung wie bisher aufgefangen. Nach der Feststellung seines Volumens bestimmte ich den darin enthaltenen Sauerstoff mit Pyrogallollösung, um aus seiner Menge sowie der im Voltameter erzeugten Sauerstoffmenge die Oxydationsausbeute zu berechnen. Aus dem Wasserstoffdefizit konnte gleichzeitig festgestellt werden, wie groß die Wirkung der Reduktion ist, welche durch das Fehlen der Tonzelle auch trotz des Elektrodenüberzuges in gewissem Maße stattfinden muß. Die Messung wurde dadurch erschwert, daß der Verbindungsschlauch zwischen Apparat und Gasableitungsröhrchen nach jeder zweiten Messung ersetzt werden mußte, weil ihn das Ozon immer wieder zerstörte. Die Einhaltung einer Tem-

[47]) Zeitschrift für Elektrochemie 1909, 219.

peratur von 25° geschah wie bisher. Die Kathode war ein Platin-Iridiumblech von 32 × 11 qmm einseitiger Oberfläche, die Anode wieder ein 5% Iridium enthaltender Platindraht.

Die Weglassung der Tonzelle bedingt nun eine ungehinderte Vermischung von Anoden- und Kathodenflüssigkeit, wodurch die Lösung im Laufe der Elektrolyse ihre Acidität verringert. Die notwendige Folge ist dann eine Herabminderung der Geschwindigkeit, mit welcher die Hydrolyse verläuft, d. h. Caro'sche Säure entsteht, und es wird die Ausbeute langsamer abfallen müssen, wenn die Annahme von dem hohen Einflusse der Caro'schen Säure auf Potential und Ausbeute richtig ist.

XXII.

Zeit in Min	Temp. ° Cels.	Oxydation %	Reduktion %
37	24,5	88,7	2,9
54	24,5	90,7	2,5
89	24,0	90,2	3,1
126	24,5	89,2	5,1
159	25,0	89,8	5,2
208	25,0	89,9	7,5
226	25,0	89,9	6,7
268	25,0	88,6	8,2
305	24,5	87,9	8,9

Nach kurzer Elektrolyse wurde der zuerst schwachgelbe Elektrolyt grün, später blau und undurchsichtig. Nach Beendigung des Versuches zeigte sich die Kathode mit einer kaum sichtbaren Schichte bedeckt, welche dem Platin einen blauen Schimmer verlieh. Der Niederschlag, jedenfalls Berliner Blau, ließ sich leicht abwischen und wurde durch verdünnte Natronlauge sofort zerstört.

Wie aus dem Versuche zu ersehen ist, findet eine anfänglich geringere, später höhere Reduktion statt, sodaß der Elektrodenüberzug das Tondiaphragma nicht vollständig ersetzen kann. Trotzdem zeigt die Elektrolyse, abgesehen von der vielleicht durch geringe Verunreinigung gesteigerten Höchstausbeute um ungefähr 5%, in der Tat das erwartete, gegenüber den Versuchen VI mit IX erheblich langsamere Abfallen der Ausbeutekurve. Es ergibt sich deutlich, daß weder das Material der Elektrode noch die nicht zu vermeidenden Spuren von Verunreinigungen die Hauptursache des Potential- und Ausbeuteabfalles sind, sondern die Hydrolyse des Produktes.

Dieses Ergebnis tritt noch mehr hervor durch die Elektrolysen, welche in den beiden folgenden Tabellen niedergelegt sind. Sie wurden zur Herstellung aktiven Sauerstoffes für die auf Seite 78 und 85 angegebenen Destillationen unternommen und tragen die gleichen Ordnungsnummern, mit welchen die zugehörigen Destillationen bezeichnet sind. Die Apparatur war dieselbe, wie sie zu der ersten Elektrolysenreihe dieser Arbeit gedient hatte; doch mußte von Potential- und Ausbeutemessungen mit dem Knallgasvoltameter des Zeitmangels wegen Abstand genommen werden. Das Volumen des anodischen Elektrolyten war zu Beginn des Versuches stets 280 ccm. Diente als Elektrolytflüssigkeit bei der Destillation zurückgewonnene Schwefelsäure, so wurde vor der Elektrolyse der vorhandene aktive Sauerstoff bestimmt, indem ich 20 ccm aus dem Elektrolytgefäß entnahm und durch ebensoviel gleichstarke, aber frische Säure ersetzte. Die Ausbeute berechnete ich aus dem nach Versuchsende gemessenen anodischen Flüssigkeitsvolumen, seinem Gehalt an aktivem Sauerstoffe, der Versuchsdauer und der möglichst konstant gehaltenen Stromstärke.

Elektrolyse von Schwefelsäure, welche schon aktiven Sauerstoff enthält.

Die folgenden Versuche wurden in der Absicht ausgeführt, Kenntnis darüber zu erlangen, wie sich die Durchschnittsausbeute gestaltet, wenn schon zu Beginn der Elektrolyse aktiver Sauerstoff vorhanden ist. Denn es ist leicht möglich, daß der Lösung zur Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd der aktive Sauerstoff nicht vollständig entzogen wird.

Da bei Anwendung von Kältemischung konstante Temperatur nur schwer aufrecht erhalten werden konnte, geschah bei diesen Versuchen die Kühlung mit Leitungswasser, um möglichst gleichartige Bedingungen einhalten zu können. Die Berechnung der Stromausbeuten ist in diesem Falle mit Unsicherheiten verknüpft, insoferne vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd bei der Elektrolyse an der Anode zersetzt

wird. Zur Wahrung gleichartiger Verhältnisse wurde die durch Elektrolyse neugewonnene Menge aktiven Sauerstoffes durch einfache Subtraktion des vor dem Versuche vorhandenen von der Gesamtmenge des aktiven Sauerstoffes festgestellt.

No. des Versuches	Spez. Gewicht der Säure	Dauer d. Elektrolyse in Std.	Stromstärke in Ampère	Strommenge in Ampèrestunden	Stromdichte in Am/qdm	Vor der Elektrol vorhand. aktiver Sauerstoff gr	Nach der Elektrol. vorhand. aktiver Sauerstoff gr	Ausbeute %	Erhaltenes Volumen ccm	Konzentrat. d. akt. Sauerst. (als $H_2S_2O_8$) %	Bemerkungen
12.	1,40	4,25	2,49	10,6	75	—	1,7979	57,18	270	5,69	derselbe Elektrolyt
13.	1,40	4,25	2,49	10,6	75	0,1897	2,1293	61,68	264	6,89	
14.	1,40	4,25	2,5	10,6	75	0,9632 a)	2,2905	42,04	273	6,94	
15.	1,40	4,25	2,5	10,6	75	0,3989	1,9773	49,99	273	6,19	
16.	1,40	4,5	2,5	11,25	75	—	2,2093	66,09	274	6,89	derselbe Elektrolyt
17.	1,40	4,5	2,5	11,25	75	0,4001	2,1992	53,82	274	6,85	
18.	1,40	4,5	2,5	11,25	75	0,3977 b)	2,1865	53,51	278	6,72	
19.	1,40	4,5	2,5	11,25	75	0,3872 c)	2,1935	54,04	274,5	6,83	

a) hauptsächlich in Form von H_2SO_5.

b) davon als $H_2S_2O_8$ 1,54%
H_2SO_5 34,00%
H_2O_2 64,46%

c) davon als $H_2S_2O_8$ 0,23%
H_2SO_5 28,92%
H_2O_2 70,85%

Wie infolge der Anwesenheit der Caro'schen Säure zu erwarten war, sind die Ausbeuten desto niedriger, je mehr aktiver Sauerstoff vor dem Versuche in der Lösung vorhanden war. Besonders schlecht ist die Ausbeute bei Versuch 14. Hier war der schon vor dem Versuch anwesende aktive Sauerstoff hauptsächlich in der Form der Caro'schen Säure vorhanden, da ich kurz vorher einige Zeit elektrolysiert hatte, um seine Menge vor Beginn des Versuches auf eine bestimmte Höhe zu bringen. Nur Versuch 13 scheint eine Ausnahme zu machen; es kann aber angenommmen werden, daß die Säure durch die zwischen Versuch 12 und 13 vorgenommenen Manipulationen potentialerhöhende Beimengungen aufnahm, welche die bessere Ausbeute verursachten.

Auch die mit ein und derselben Säure ausgeführten Versuche 20 mit 22 vermögen zum Beweise zu dienen, daß eine möglichst vollständige Entfernung der Caro'schen Säure vor der Elektrolyse nicht unwesentlich ist, obwohl der aktive Sauerstoff nach der Destillation verhältnismäßig gering war. Allerdings scheint bei diesen drei Versuchen infolge der höheren Stromstärke auch der Einfluß anodisch gelösten Platins zum Ausdrucke zu kommen. Denn die Ausbeuten stimmen mit der Menge des vor der Elektrolyse anwesenden aktiven Sauerstoffes nicht überein, sondern sinken von Versuch zu Versuch.

Versuche mit stärkerer Kühlung des Elektrolyten.

Wie schon an früherer Stelle erwähnt, läßt sich die Hydrolyse der Ueberschwefelsäure und die Stärke der Depolarisation durch Abkühlung wesentlich vermindern, wodurch eine entsprechende Erhöhung der Durchschnittsausbeute erhalten wird. Für einen Teil der später beschriebenen Destillationen war es notwendig, Lösungen mit möglichst großem Gehalt an aktivem Sauerstoffe herzustellen, und ich benützte daher bei den Elektrolysen, welche in der folgenden Tabelle zusammengestellt sind, mit Ausnahme der 11., anstelle von Leitungswasser oder Eis ein Gemisch von Kochsalz und Eis als Kühlmittel. Während dadurch die Außentemperatur annähernd konstant gehalten wurde, variierte ich Stromstärke und Säurekonzentration um die günstigsten Bedingungen für eine möglichste Anreicherung an aktivem Sauerstoffe kennen zu lernen. (Zusammenstellung der Versuche siehe nächste Seite.)

Die Versuche, welche diese Tabelle angibt, zeigen deutlich den Erfolg, den eine Abkühlung des Elektrolyten für die Ausbeute hat. Während z. B. bei Versuch 11 eine Strommenge von ungefähr 13,5 Ampèrestunden eine Ausbeute von 54,5% ergab, war diese bei den Versuchen 10, 10b, 20, trotz einer Vermehrung der Strommenge um 9 Ampèrestunden sogar noch um 14—18% höher.

No. des Versuches	Spez Gewicht der Säure	Dauer d. Elektrolyse in Std.	Stromstärke in Ampère	Strommenge in Ampèrestd.	Stromdichte in Am/qdm	Nach der Elektrol. vorhand. aktiver Sauerstoff	Ausbeute %	Erhaltenes Volumen ccm	Konzentrat. d. akt. Sauerst. (als $H_2S_2O_8$)%	Bemerkungen
11	1,40	5,5	2,5	13,75	100	2,1966	54,59	272	7,5	Kühlg. m. Leitungswasser
1.	1,40	6,75	2,975	20,1	100	3,9579	66,2	311	10,9	
2.	1,40	6,75	4,95	33,4	100	5,5251	55,65	275,5	17,12	
3.	1,40	6,5	6,2	40,3	100	4,8758	41,25	269	15,52	
4.	1,40	6,66	6,2	41,3	100	5,3118	43,80	274	16,55	
5.	1,40	8,83	4,95	43,7	100	5,6234	43,28	274	17,52	
6.	1,40	6,0	3,5	21,0	100	4,4042	70,58	272	15,4	
9.	1,40	6,5	5,0	32,5	100	5,3010	54,89	285	15,82	
10.	1,40	7,5	3,0	22,5	100	4,5509	68,84	268	14,50	
10a)	1,40	4,5	4	18,0	100	3,8923	70,93	272	12,22	
10b)	1,40	4,5	5	22,5	100	4,6410	69,42	271	14,62	
20.	1,40	4,5	5	22,5	100	4,8636	72,75	272	15,27	derselbe Elektrolyt
21.	1,40	4,5	5	22,5	100	4,5879 p)	67,96	269,5	14,54	
22.	1,40	4,5	5	22,5	100	4,3559 q)	64,96	271,5	13,7	
7.	1,45	2,5 4,3	4,95 6,0	38,6	100	4,0822	35,42	270	12,4	
7a)	1,45	3,5 3,0	4,95 6,3	36,2	100	4,0221	40,37	287,5	12,15	
8.	1,45	8,66	4,975	43,1	100	4,5594	35,59	283	13,22	

p) vor der Elektrolyse 0,0444 gr vorhanden.
q) » » » 0,0132 » »

Die Temperatur des Eis-Salzgemisches war — 20 bis — 15° Celsius, diejenige im Elektrolyten schwankte von — 5 bis 5° und war abhängig von Säurekonzentration und Stromstärke. Sicherlich ist dieser Unterschied zwischen Außen- und Innentemperatur zum nicht geringen Teile auch von der Art der Kühlung und der Wandstärke des Gefäßes verursacht, weil die vom Strom gelieferte Wärme nicht rasch genug entfernt wird. Immerhin können wir diesen Ver-

suchen entnehmen, daß man bei gegebener Elektrolysendauer die Stromstärke zur Erzielung einer höheren Konzentration an aktivem Sauerstoffe nicht beliebig steigern kann, selbst wenn eine sehr schlechte Ausbeute in Kauf genommen wird. Denn trotz einer Vermehrung der Stromstärke um fast 20% wurde bei den Versuchen 3 und 4 nicht einmal so viel aktiver Sauerstoff erhalten, als der Versuch 2 ergeben hatte. Von Erfolg ist daher eine Erhöhung der Stromstärke nur innerhalb enger Grenzen, welche vom Stromvolumen und der Intensität der Kühlung abhängen.

In der Meinung, es könnte bei gegebener Strommenge durch passende Wahl von Stromstärke und Zeit die Ausbeute verbessert werden, verlängerte ich die Dauer der Elektrolyse und erniedrigte dafür die Stromstärke. Ein Vergleich der Versuche 4 mit 5, 6 und 10 mit 20 und 22 zeigt aber, daß es für die Ausbeute gleichgiltig ist, wie man die Faktoren des Produktes Zeit × Stromstärke wählt. Freilich dürfte es bei der Ausführung im großen wirtschaftlicher sein, den Prozeß in möglichst kurzer Zeit zu beendigen.

Wir können daraus den Schluß ziehen, daß die Hydrolyse und damit die Durchschnittsausbeute und die Anreicherung an aktivem Sauerstoffe außer von der angewendeten Strommenge, dem Stromvolumen und der Optimalstromdichte nur noch von der Temperatur und Acidität des Materiales abhängen, wobei angenommen sei, daß der Iridiumgehalt der Anode nur ein geringer ist. Auch für den Einfluß der Säurekonzentration liefert uns diese Tabelle noch weitere Beispiele in den Versuchen 7, 7a und 8, bei welchen Schwefelsäure von 1,45 spezifischem Gewicht zur Anwendung kam. Infolge der beschleunigten Hydrolyse ist die Menge des gewonnenen aktiven Sauerstoffes viel kleiner als bei den zu vergleichenden Versuchen 2 mit 5 und die Ausbeute so niedrig, daß sie gegen Ende der Elektrolyse wohl längere Zeit 0% gewesen sein mag. Die sich daraus ergebende Forderung, zur Erzielung noch besserer Ausbeuten mit Schwefelsäure unter 1,40 spezifischem Gewicht zu arbeiten, bringt aber wieder den Nachteil, daß dann die Höchstaus-

beuten geringer sind. Nachdem sich aber die Beschaffenheit einer in gutem Zustande befindlichen, glatten Platinelektrode mit geringem Iridiumgehalt als so unwesentlich für die Ausbeute erwiesen hat, dürfte die Hauptursache die infolge der hohen Optimalstromdichte an der Anode auftretende Temperaturerhöhung sein, wie schon früher erörtert wurde. Es ist aber nicht zu erwarten, daß eine Kühlung des Elektrolyten in der bisherigen Weise die Temperatur an der Anode erfolgreich beeinflussen wird. Erst eine Kühlung der Elektrode selbst, vielleicht durch röhrenförmige Ausbildung derselben und Durchleiten einer Kühlflüssigkeit, dürfte eine wesentliche Wirkung erzielen.

Ueber die Gewinnung des aktiven Sauerstoffes als Wasserstoffsuperoxyd durch Destillation.

Aus den Untersuchungen des vorigen Abschnittes ergibt sich die Möglichkeit, die Ueberschwefelsäure in nicht unbeträchtlicher Konzentration mit guter Ausbeute zu gewinnen. So gelang es z. B. in einer Schwefelsäure von 1,40 spezifischem Gewicht in 4,5 Stunden mit 5 Ampère und einer Stromdichte von 100 Am/qdm eine Konzentration an Ueberschwefelsäure von ungefähr 15 Gewichtsprozenten bei 70% Stromausbeute ohne Anwendung potentialerhöhender Zusätze zu erreichen. Der Technik dürfte es aber nicht schwer fallen, durch bessere Kühlung von Elektrolyt und Elektroden noch größere Mengen aktiven Sauerstoffes mit derselben Stromausbeute anzureichern Gelänge es nun, daraus mit wenig Verlusten reines Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen, so würde dieses Verfahren mit den bisherigen, rein chemischen wohl in ernsten Wettbewerb treten können. Wie schon früher angedeutet, beginnt nun in der Tat die Technik in den Alpen, wo Wasserkräfte zur Erzeugung elektrischer Energie noch verhältnismäßig billig zur Verfügung stehen, auf diese Weise Wasserstoffsuperoxyd zu erzeugen. Die bei der neuen Darstellungsart dieses wichtigen Peroxydes obwaltenden Verhältnisse kennen zu lernen, ist das Ziel der folgenden Versuche.

Zur Isolierung des Wasserstoffsuperoxydes aus dem Elektrolyten kommen hauptsächlich zwei Verfahren in Betracht, die Extraktion mit Aether und die Destillation unter vermindertem Drucke. Im folgenden wurde versucht, die einfachere und weniger gefährliche[48]) Destillation zu studieren.

Diesem Zwecke diente folgende

Apparatur.

In einen einfachen Fraktionierkolben von zirka 500 ccm

[48]) Brühl Bericht 28 (1895) II. 2847.

Fassungsvermögen, dessen Ableitungsrohr möglichst tief angesetzt war, ragten zwei Thermometer, das eine um die Temperatur des Dampfes, das andere diejenige der Flüssigkeit anzugeben. Zur Vermeidung von Verlusten durch ungenügende Kondensation folgte auf die erste Vorlage, welche gleichfalls ein kleines Thermometer trug, nochmals ein Kühler und Sammelgefäß und schließlich zur Sicherheit noch eine Wasser enthaltende Waschflasche. Um ein gutes Vakuum aufrecht zu halten, mußten Gummistopfen angewendet werden, welche anstatt mit Kollodium mit Glycerin (später Paraffin) gedichtet waren. Die Erwärmung des Kolbens geschah in einem tiefen Wasserbade. Zur Erreichung höherer Temperaturen wurde dasselbe, wenn der Kolbeninhalt ca. 95—98° erlangt hatte, mit einem Luftbade vertauscht. Um die zersetzlichen Wasserstoffsuperoxyddämpfe vor Ueberhitzung zu bewahren, wurde dann der Kolben nur so tief eingetaucht, daß die Flüssigkeit etwa mit dem Asbestringe, welcher das Luftbad abschloss, gleich hoch stand. Die zwei ersten Versuche der nächsten Tabelle wurden noch mit dem üblichen Claisen'schen Kolben ausgeführt. Die starke Abkühlung im gebogenen Schenkel verzögerte aber die ohnehin lange währenden Destillationen noch mehr, sodaß dieser Kolben durch einen einfachen ersetzt wurde, durch dessen tief angesetztes Absaugrohr die Dämpfe rascher entfernt werden sollten. Infolge des ruhigen Siedens zeigte sich ein Einleiten von Luft durch eine Kapillare als entbehrlich.

Messungen.

Zur Bestimmung der Destillationsausbeute stellte ich durch Titration einer Probe den Gehalt des angewendeten Elektrolyten an aktivem Sauerstoffe, ebenso den Gehalt des Destillates an Wasserstoffsuperoxyd nach Vereinigung der drei Vorlagen und Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen fest. Die Destillationsverluste ergaben sich aus dem Unterschiede zwischen dem angewendeten und dem destillierten plus dem im Rückstande festgestellten aktiven Sauerstoff. Bei manchen Versuchen wurde vor Beginn der Destillation

und, wenn es die Zeit noch erlaubte, auch nachher das Verhältnis $H_2S_2O_8 : H_2SO_5 : H_2O_2$ bestimmt. Die Thermometer wurden häufig in regelmäßigen Intervallen abgelesen.

Als Beispiel für den

Verlauf einer Destillation

sei Versuch IV der nächsten Tabelle angegeben.

Zeit in Min.	Temperatur d. Flüssigkeit	Temperatur des Dampfes	Druck in mm Hg
0	17	21	15
5	19	21	14,5
10	22	22	14,5
15	34	25	14,5
20	42	32	14,5
40	50	40	14,5
47	55	45,5	14,5
51	60	46	14,5
55	68	58	14,5
60	71	60	14,5
69	78	57	14,5
73	80	54	14,5
100	86	44	14,5
110	88	44,5	14,5
120	90	45	14,5
128	91	42,5	14,5
135	91	40,5	14,5
145	92	39	14,5
148	95,5		14,5
160	Austausch der Bäder		
167	94	41,5	14,5
169	95	40	14,5
171	96	39	14,5
178	98	39	14,5
182	100	38,5	14,5
186	100,5	38	14,5
192	102,5	38	14,5
198	105	38	14,5
203	107,5	40	14,5
212	121	40	herabsinkend

Während der Destillation nimmt die Siedetemperatur der Flüssigkeit allmählich zu, die Temperatur des Dampfes geht durch ein Maximum Zuerst destilliert in der Hauptsache Wasser über, wie auch ein Vorversuch mit getrennten Fraktionen ergab. In dem Maße, wie sich Wasserstoffsuperoxyd verflüchtigt, steigt und fällt die Temperatur des Dampfes. Ist schließlich der Siedepunkt der Flüssigkeit bedeutend erhöht worden, so macht sich auch die Tension der Schwefelsäure in einer kleinen Temperaturerhöhung des Dampfes bemerkbar. Damit übereinstimmend konnte besonders bei den letzten Versuchen der folgenden Tabelle nach Zerstörung des Wasserstoffsuperoxyds in allen Vorlagen Schwefelsäure in geringen Mengen nachgewiesen werden.

Orientierende Versuche mit verschiedenen Endtemperaturen und Säurekonzentrationen.

(Zusammenstellung der Versuche siehe nächste Seite.)

Beim ersten Versuch, der mit einer Ausbeute von ca. 53 % durchgeführt wurde, war fast die Hälfte des aktiven Sauerstoffes undestilliert geblieben, obwohl die Endtemperatur weit höher war, als sie dem Siedepunkte des Wasserstoffsuperoxyds bei diesem Drucke entspricht. Denn nach Brühl[49]) hat Wasserstoffsuperoxyd bei einem Drucke von 21 mm einen Siedepunkt von 62,8°. In der Meinung, es möchte die schlechte Ausbeute in der Schwierigkeit, das gebildete Wasserstoffsuperoxyd zu entfernen, begründet sein, versuchte ich bei der zweiten Destillation durch Einleiten von Luft das Uebergehen des Peroxydes zu beschleunigen. Es ergab sich aber das Gegenteil des Erwarteten, wohl eine Folge der starken Abkühlung der Flüssigkeit.

Da nun möglicherweise die Hydrolyse bei der angewendeten Temperatur noch nicht rasch genug verlaufen sein könnte, so steigerte ich die Endtemperaturen in Versuch III auf 95°, in Versuch IV und V auf 121 bezw. 120°. Die Ausbeuten besonders bei den zwei letzteren Versuchen sind erheblich besser, beim V. Versuche beispielsweise wurden 81,7 % bestimmt. Aber ein Vergleich desselben mit Versuch III ergibt, daß diese Zunahme nach Ueberschreitung einer Temperatur von 100° nur gering ist, während der Rest des aktiven Sauerstoffes größtenteils zerstört wird.

Zur Kenntnis des Einflusses, welchen die Konzentration der benützten Schwefelsäure ausübt, sollten die drei letzten Versuche dienen. Bei Versuch VI und VII wurde vor Beginn der Destillation noch konzentrierte Schwefelsäure zugefügt, wobei die Lösung mit Kältemischung gut gekühlt wurde, bis das spezifische Gewicht der Lösung 1,555 bezw. 1,61 betrug. Wohl infolge der großen Vermehrung des Flüssigkeitsvolumens war aber eine längere Zeit erforderlich, den gewünschten Siedepunkt zu erreichen, und für Ausbeute und Verlust ergaben sich keine günstigeren Werte. Auch

[49]) Brühl l. c.

No. des Versuches	Material zur Destillation						Destillation			Destillationsrückstand						Ueberdestillierter aktiver Sauerstoff		Destillat.-Verlust
	Elektrolyt		Aktiver Sauerstoff									Aktiver Sauerstoff						
	Volumen ccm	Spez. Gewicht	Gesamt gr	als $H_2S_2O_8$ %	als H_2SO_5 %	als H_2O_2 %	Dauer in Stunden	Endtemp. d Flüssigk. °C	Druck in mm Hg	Volumen ccm	Spezifisches Gewicht	Gesamt gr	Gesamt %	als $H_2S_2O_8$ %	als H_2SO_5 %	als H_2O_2 %	gr	%	%
I.	250	1,42	2,1534			Spuren	3	81,5	14,5	155		0,9893	45,95				1,1396	52,9	1,15
II.	250	1,42	2,3278			»	2,5	—	25	178		1,6345	70,2				0,6623	28,4	1,4
III.	250	1,42	2,4301			»	3	95	14,5	138,5		0,6124	25,2	1,8	13,1	10,3	1,7337	71,3	3,5
IV.	250	1,42	2,2889	18,1	81,9	»	3,25	121	14,5	128		0,0100	0,4				1,7173	76,2	23,4
V.	250	1,42	2,7418	49,0	51,0	»	3,25	120	14,5	128,5		0,1227	4,4				2,2402	81,7	13,9
VI.	450	1,555	2,1389	—	40	60	3,75	103	14,5	320	1,73	0,1932	9,0				1,6753	78,3	12,7
VII.	458	1,61	2,8193	2,5	27,9	69,6	3,75	97	14,5	398	1,68	0,8838	31,3	—	21,7	9,6	1,1688	41,4	27,3
VIII.	443	1,265	2,6493	8,5	17,0	74,5	4,25	95	14,5	151,5	1,68	0,5371	20,2				1,9577	73,9	5,9

NB. Sämtliche Prozentzahlen beziehen sich auf die angewendete Menge.

die entgegengesetzte Anordnung eines Zusatzes von Wasser zu der elektrolysierten Säure (VIII. Versuch) führte zu keinem besseren Erfolge, da trotz der letzten Siedetemperatur von 95° Celsius noch 1/5 des aktiven Sauerstoffes im Rückstande verblieb. Ueberdies war die Dauer dieses Versuches eine viel größere, da das vorher zugesetzte Wasser vor der Verdampfung des Wasserstoffsuperoxydes erst wieder größtenteils entfernt werden mußte. Es ist also die Konzentration der angewendeten Schwefelsäure nur von geringem Einflusse auf die Ausbeute; nur für die Dauer der Destillation ist sie von Bedeutung, insoferne der Siedepunkt, bei welchem die Hauptmenge des Wasserstoffsuperoxydes verdampft, je nach dem Wassergehalte früher oder später erreicht wird.

Diese Versuche erweisen die Richtigkeit der Annahme, daß es nicht nötig ist, das Wasserstoffsuperoxyd vor der Destillation zu erzeugen, sondern daß die Bildung desselben während der Destillation genügend rasch von statten geht. Es ist dies ein großer Vorteil, weil der Elektrolyt, den man sofort der Destillation unterwerfen kann, vor Verunreinigungen besser geschützt ist und außerdem das ganze Verfahren beschleunigt und erleichtert wird. Die Verluste sind sogar geringer, wenn das Wassersoffsuperoxyd in dem Maße, in dem es entsteht, sofort entfernt wird, als wenn dasselbe längere Zeit mit der Lösung erhitzt wird. Denn bei einem Vorversuche, dessen Endtemperatur nur 70° betrug, wobei aber infolge zehntägigen Stehens 94% des aktiven Sauerstoffes in Form von Wasserstoffsuperoxyd vorhanden waren, erreichten die Verluste 8,6%. Darum nahm ich stets darauf Bedacht, den Elektrolyten möglichst bald der Destillation zuzuführen.

Versuche mit höheren Konzentrationen an aktivem Sauerstoff.

Außer einem Wechsel der Endtemperaturen und der Säurekonzentrationen ist noch eine andere Variationsmöglichkeit vorhanden, eine Aenderung der Konzentration an aktivem Sauerstoffe. Es wäre möglich, daß bei Anwendung sehr

konzentrierter Lösungen, wie sie gerade der Großbetrieb erzeugen muß, der zerstörte und zurückgebliebene Teil des aktiven Sauerstoffes doch verhältnismäßig unbedeutend ist. Einen Fingerzeig dazu gibt die bessere Ausbeute des Versuches V gegenüber Versuch IV. Zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten weiteren Versuchen darüber

No. d. Versuches	Material zur Destillation: Volumen in ccm	Material zur Destillation: Spezif. Gewicht	Material zur Destillation: Aktiver Sauerstoff gr	Ueberdestilliert. aktiver Sauerstoff: gr	Ueberdestilliert. aktiver Sauerstoff: %	Zurückgebliebener aktiver Sauerstoff: gr	Zurückgebliebener aktiver Sauerstoff: %	Verlust: gr	Verlust: %	Zur Destillation: Endtemp. der Flüssigk. °C.	Zur Destillation: Dauer in Stunden	Zur Destillation: Druck in mm Hg	Zur Destillation: Rückstand Vol. ccm.	Zur Destillation: Rückstand Spez. Gew.	Bemerkungen: Abdichtung mit Glycerin	Bemerkungen: Abdichtung mit Paraffin
1.	250	1,42	3,1816	2,4688	77,6	braun (verkohltes Glycerin)		0,7128	22,4	100	4	13,5	133	1,73		
2.	250	1,42	5,0138	3,7937	75,74	0,2390	4,77	0,975	19,49	100	3	15	136	1,7275		Abdichtung mit Paraffin
3.	250	1,42	4,5314	3,5258	77,8	0,0222	0,49	0,9834	21,70	102	3,3	12—14	140	—		»
4.	250	1,42	4,8464	4,1485	85,6	0,3651	7,53	0,3328	6,87	100	2,5	12—13	138	—		»
5.	250	1,42	5,1308	4,1095	80,09	0,2850	5,55	0,7363	14,36	106	3,5	12	128	—		»
6.	250	1,42	4,0480	3,4003	84,00	0,4473	11,05	0,2004	4,95	103	2	12—13	130	1,74		»
7.	250	1,4775	3,7798	3,2644	86,36	0,2976	7,87	0,2178	5,77	104	2,25	12	156	1,73		»

dienten die Elektrolyte, welche zu den auf S. 69 angegebenen Elektrolysen benützt wurden; die Elektrolysen tragen dieselben Ordnungsnummern wie die zugehörigen Destillationen.

Der erste Versuch brachte kein günstiges Resultat. Einen Hinweis auf die Ursache lieferte die braune Färbung des Rückstandes. Es stellte sich heraus, daß der starke Unterdruck aus dem zu sehr mit Glycerin imprägnierten Stopfen des Destillierkolbens einen Teil der organischen Flüssigkeit herausgesogen hatte. Diese floß bis in die Säure herab, wo sie verkohlt und oxydiert wurde. Ich benützte darum fernerhin Paraffin als Abdichtungsmittel.

Aber auch bei den zwei nächsten Destillationen traten große Verluste auf. Als Grund ergab sich der Umstand, daß sowohl bei diesen beiden Versuchen als auch bei Versuch IV der vorigen Tabelle die Probeentnahme aus dem Rückstande wegen vorgerückter Stunde erst am nächsten Tage vorgenommen wurde. Wider Vermuten ist also der Zerfall der Persäuren und des Wasserstoffsuperoxyds in hochkonzentrierter Schwefelsäure bei längerem Stehen ein sehr beträchtlicher, trotz der Reinheit der Lösung.

Auch die Versuche 4 mit 7 zeigen deutlich die Empfindlichkeit der Lösung bei diesen hohen Temperaturen, mit denen Ausbeuten und Verluste schwanken. Aber sie bringen tatsächlich das gesuchte Ergebnis und besonders die Verwendung einer dieses Mal nur mäßig konzentrierteren Schwefelsäure erhöhte die Ausbeute auf 86 % (Versuch 7).

Nachteile der hohen Endtemperaturen in der Flüssigkeit.

Infolge der Empfindlichkeit der elektrolysierten Schwefelsäure muß diese zur Erzielung guter Ausbeuten sehr sorgfältig vor Verunreinigung geschützt werden. Aber bei öfterem Gebrauche derselben Säure wird solche peinliche Reinhaltung nicht mehr gewahrt werden können. Dieser Umstand verbietet ein Ueberschreiten einer Temperatur von ca. 95°, wodurch wiederum eine sehr verminderte Ausbeute bei der Destillation erhalten wird. Auch die nachfolgende Elektrolyse wird beeinträchtigt; ist doch schon zu ihrem Beginn

Caro'sche Säure vorhanden. Wohl kann der zurückgebliebene aktive Sauerstoff vernichtet werden; aber auch diese Zerstörung bereitet noch Umständlichkeiten. Denn man muß entweder vor der Elektrolyse ein Reduktionsmittel wie schwefelige Säure zufügen oder während der Destillation den Siedepunkt stark erhöhen, was einen weiteren, verlorenen Aufwand an Brennmaterial bedeutet, weil nachher die Säure wieder zu verdünnen ist.

Dazu gesellte sich noch als unwillkommener Gast das erwähnte Zerfallsprodukt der Persäuren, das Ozon. Wenn der Siedepunkt der Lösung über etwa 95° stieg, dann wurden die Schläuche angegriffen und durchlöchert, die Stopfen erhielten die charakteristischen radialen Risse und nach Beendigung der Destillation konnte man den Geruch des Ozons feststellen. Es verlief daher nicht jede Destillation ungestört und es war mühsam, durch Verschieben der Schläuche ein Mißlingen zu verhüten. Daß das Wasserstoffsuperoxyd an dem Zerstörungswerke nicht teilnahm, beweist die Tatsache, daß es in der zweiten Vorlage nur in Spuren, in der dritten gar nicht vorhanden war. Die Unschädlichkeit der geringen Schwefelsäuredämpfe erwies ein blinder Versuch, der bis zu hoher Temperatur (160°) ausgeführt wurde. Wie sich nach den ersten Destillationen herausstellte, läßt sich die Angreifbarkeit der Schläuche fast vollständig aufheben, wenn man sie so mit Glycerin tränkt, daß sich innen eine bleibende, zusammenhängende Schichte bildet.

Diese Uebelstände machten sich erst bemerkbar, wenn der Siedepunkt oder, was damit gleichbedeutend ist, die Konzentration der Lösung stark erhöht worden war. Ganz im Gegensatze zu ihrem Verhalten in verdünnteren Säuren, wo sich Wasserstoffionen und Temperatur als sehr wirksame Beschleunigungsmittel der Hydrolyse bewährten, scheint hier die Umwandlung trotz einer Temperatur von 100° außerordentlich verzögert zu werden. Fand sich doch bei der Analyse des Rückstandes der größere Teil des aktiven Sauerstoffes als Caro'sche Säure, bei Versuch III (S. 76) sogar ein kleiner Teil noch als Ueberschwefelsäure vor. Zur

Sicherheit wurde schon am Schlusse der auf Seite 76 dargelegten Destillationsreihe folgender Versuch unternommen.

Versuch über den Verlauf der Hydrolyse bei hoher Säurekonzentration.

Elektrolysierte Sehwefelsäure von ungefähr 1,42 spez. Gewicht wurde unter Kühlung mit Kältemischung durch Zusatz von konzentrierter Säure auf ein spez. Gewicht 1,70 gebracht. Nach sieben Tagen war die Menge des aktiven Sauerstoffes von 2,7954 gr folgendermaßen verteilt:

Als $H_2S_2O_8$: 0,1703 gr = 6,1 %
» H_2SO_5 : 1,6360 » = 58,5 »
» H_2O_2 : 0,9891 » = 35,4 »

Nach weiteren 10 Tagen ergab eine neue Bestimmung das Resultat: Gesamter aktiver Sauerstoff: 2,1428 gr, davon

Als $H_2S_2O_8$: 0,1041 gr = 5,0 %
» H_2SO_5 : 1,2400 » = 57,8 »
» H_2O_2 : 0,7987 » = 37,2 »

Bei diesem Versuche ist also die Abspaltung von molekularem Sauerstoff größer gewesen als der Fortgang der Hydrolyse, obwohl diese Titrationen im heißesten Sommer vorgenommen wurden. Als Ursache dürfte man wohl die Eigenschaft hochprozentiger Schwefelsäure, Wasser mit großer Kraft anzuziehen oder festzuhalten, annehmen. Diese Eigenschaft der konzentrierten Säure nimmt mit der Erhöhung ihres spez. Gewichts viel schneller zu als ihr katalytischer Einfluß auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse. Daher wurde im obigen Falle bereits bei jener Konzentration das Wasser so fest gebunden, daß es mit der Ueberschwefelsäure bezw. Caro'schen Säure nicht in Reaktion treten konnte. Daraus geht hervor, daß die Lage des Gleichgewichtes

$$H_2S_2O_8 + 2H_2O \rightleftarrows H_2SO_5 + H_2SO_4 + H_2O \rightleftarrows 2H_2SO_4 + H_2O_2$$

abhängig ist von dem Gehalte der Lösung an Schwefelsäure und um so mehr nach links rückt, je mehr das H_2O von der Schwefelsäure weggenommen wird. Damit erklärt es sich auch, warum man diese beiden Persäuren aus Wasserstoffsuperoxyd und konzentrierter Schwefelsäure erzeugen kann.

Bei den oben beschriebenen Versuchen also wurde beim Ueberschreiten einer Siedetemperatur von ungefähr 95° die Hydrolyse bereits so gehemmt, daß die Entfernung des Wasserstoffsuperoxyds rascher erfolgte als seine Neubildung. Mit dem zunehmenden Wasserverluste verschob sich das Gleichgewicht zwischen Sulfomonopersäure und Wasserstoffsuperoxyd immer mehr zu Gunsten der ersteren, deren Empfindlichkeit gegen hohe Temperaturen bekannt ist. Demnach muß man, soll der aktive Sauerstoff mit kleinen Verlusten und mäßigem Zeitaufwande und unter Vermeidung zu starker Ozonbildung möglichst vollständig als Wasserstoffsuperoxyd gewonnen werden, durch Zusatz von Wasser die Konzentration der Lösung auf der für die Hydrolyse günstigsten Stufe festhalten.

Destillationen mit Zufuhr von Wasser.

Nach den bisherigen Versuchen ist bei einem Drucke von 12—14 mm Hg die Verdampfung von Wasserstoffsuperoxyd am lebhaftesten, wenn der Siedepunkt der Säure zwischen 75 und 85° liegt. Allein die Anwendung eines Temperaturintervalles von 85—90° schien am günstigsten zu sein. Denn die Beschleunigung der Hydrolyse und die rasche und vollständige Entfernung des gebildeten Wasserstoffsuperoxydes verlangt eine möglichst hohe Temperatur. Andererseits dürfte aber bei diesen Siedepunkten das Verhältnis $H_2SO_5 : H_2O_2$ schon beträchtlich nach rechts verschoben sein, weil das spez. Gewicht nach den vorausgehenden Versuchen erst bei 94—96° den Wert 1,70 erreicht. Eine möglichste Verschiebung des Siedepunktes nach oben bringt auch noch den Vorteil, daß dadurch auch eine kleinere Menge Wassers zuzuführen und wieder zu verdampfen ist.

Die Ausführung solcher Versuche geschah in folgender Weise: Sobald der Kolbeninhalt bei einem Druck von etwa 13 mm auf 90° erwärmt war, ließ ich Wasser so langsam zutropfen, daß der Siedepunkt nur zwischen 85 und 90° schwankte. Ein allzu starkes Sinken wurde durch zeitweises Unterbrechen des Zuflusses verhindert. War dann die ge-

wünschte Wassermenge zugefügt, dann ließ ich, um die Entfernung des erzeugten Wasserstoffsuperoxyds nach Möglichkeit zu vervollständigen, die Temperatur auf 96° steigen; letztere konnte durch die Heizung mit siedendem Wasser eben noch leicht erreicht werden.

Das zur Verdünnung der Säure dienende Wasser floß aus einem Tropftrichter, der anstelle des zweiten Thermometers in den Destillationskolben eingeführt war. Das Ende der Ablaufröhre befand sich einige cm über der Oberfläche der Säure. Zur Herstellung verminderten Druckes stand auch der Tropftrichter in Verbindung mit der Luftpumpe; doch ließ ich die Evakuierung nicht soweit gehen als in den übrigen Teilen des Apparates, weil Druckschwankungen im Destillierkolben den Wasserzufluß hätten hemmen können.

Die Ausbeuten, die auf solche Weise bei den Versuchen 8 mit 11, 20 mit 22, (Seite 85) erhalten wurden, sind sehr gut, die Verluste ganz gering. Die noch im Rückstande befindlichen Quantitäten aktiven Sauerstoffes hängen sehr von der zugeführten Wassermenge ab. In Versuch 11 mit der größten Wasserzufuhr ist die Ausbeute sogar quantitativ. Aber gerade um die letzten, geringen Teile des aktiven Sauerstoffes zu entfernen, mußten verhältnismäßig große Wassermengen zur Anwendung kommen, wodurch das Destillat, selbst wenn es fraktioniert aufgefangen wird, an Wert verliert; denn der Prozeß wird dadurch verlangsamt und verteuert.

So versuchte ich denn bei der 10. Destillation einen Teil des Wassers anfänglich durch einen Teil des Elektrolyten zu ersetzen. Ueber dem bisherigen Tropftrichter wurde noch ein zweiter, den ich nicht mit der Pumpe in Verbindung setzte, angebracht. Es kam auch ein anderer Destillierkolben von 250 ccm Inhalt zur Anwendung, der nur halb so groß war als der bisher gebrauchte. In den Kolben wurden 50 ccm des Elektrolyten, in den unteren Tropftrichter die übrigen 200 ccm, in den oberen Wasser eingetragen. Die Destillation geschah in der Weise, daß ich nach Erreichung einer Siedetemperatur von 90° den Inhalt des

ersten Tropftrichters zutropfen ließ, darauf mit 40 ccm aus dem obersten Gefäß nachspülte. Die Temperatur in der ersten Vorlage war im Durchschnitte 18 –20° Celsius. Bei der Titration von 5 ccm ihres Inhaltes fand ich, daß 1 ccm 0,0867 g Wasserstoffsuperoxyd enthielt. In der Annahme, daß das spezifische Gewicht dieser Lösung etwa 1,1 beträgt, würde sich der Prozentgehalt der Fraktion an Wasserstoffsuperoxyd zu 7,9 % berechnen. Es ist zwar die erreichte Konzentration noch verhältnismäßig gering; doch wurde eine bessere Fraktionierung nicht weiter zu erreichen gesucht. Im Destillierkolben blieben dabei noch ungefähr 5 % des angewendeten aktiven Sauerstoffes zurück. Hätte man auch diese noch gewinnen wollen, so darf angenommen werden, daß der Gesamtwasserzusatz nicht so groß gewesen wäre, als dies bei dem früheren Verfahren der Fall war. Ein wesentlicher Vorteil dieser Methode besteht darin, daß man mit kleineren Destilliergefäßen arbeiten kann und dadurch auch eine raschere Erwärmung des Inhaltes erreicht. Die Verluste scheinen durch diese Methode keine nennenswerte Steigerung zu erfahren.

Versuche über die Abhängigkeit der Ausbeuten von wiederholtem Gebrauche derselben Säure.

Die bisherigen Versuche dürften beweisen, daß es möglich ist, den aktiven Sauerstoff aus einer schwefelsauren Lösung von Ueberschwefelsäure und Sulfomonopersäure bei genügender Reinheit fast vollständig in Form einer verdünnten Wasserstoffsuperoxydlösung zu gewinnen. Für die Technik kann natürlich nur die wiederholte Verwendung der Schwefelsäure in Betracht kommen und es fragt sich, ob auch dann noch der Elektrolyt so rein ist, daß die gleichen Ausbeuten erhalten werden. Die Frage schien wichtig genug, ihre Beantwortung zu versuchen, soweit es sich durch eine kleinere Anzahl von Destillationen erreichen läßt. Zu diesem Zwecke unternahm ich zuerst zwei Versuchsreihen (S 85; Versuch 12 mit 15, 16 mit 19), wobei zur Einhaltung gleicher Bedingungen von einem Wasserzusatze und Anwendung

No. d. Versuches	Material z. Destillat. Volumen ccm	Material z. Destillat. Aktiver Sauerstoff gr	Ueberdestillierter aktiver Sauerstoff gr	Ueberdestillierter aktiver Sauerstoff %	Zurückgebliebener aktiver Sauerstoff gr	Zurückgebliebener aktiver Sauerstoff %	Verlust gr	Verlust %	Zur Destillation: Endtemp. der Flüssigk. °C.	Dauer in Stunden	Druck in mm Hg	Rückstand Vol. ccm	Rückstand Spez. Gew.	Bemerkungen
8.	250	4,0277	3,9833	98,9	0,0153	0,38	0,0292	0,72	96	2,5	12—13	157	1,71	Spez. Gewicht der angewendet. Säure 1,4775 Wasserzusatz: 200 ccm
9.	250	4,7070	4,5986	97,83	0,0935	1,99	0,0149	0,18	96	2	13	148	1,70	Wasserzusatz: 100 ccm
10.	50+200	4,2453	4,0111	94,48	0,2108	4,97	0,0234	0,55	96	3,5	12—13	140	—	» 40 »
11.	250	1,9542	1,9531	99,99	Spuren		0,0011	0,01	96	4,3	12—13	137	—	» 300 »
12	250	1,6648	1,4735	88,51	0,1897	11,39	0,0016	0,10	97	1,5	12,5	132	—	Ders. Elektrolyt: Wasserzus.: 30 ccm
13.	244	1,9680	1,1972	60,83	0,7446	37,84	0,0262	1,33	90	0,66	13	146	—	Ders. Elektrolyt: kein Wasserzusatz
14.	250	2,0330	1,4918	73,38	0,4866	23,94	0,0546	2,68	94	0,75	12,5	140	—	Ders. Elektrolyt: » »
15.	250	1,8107	1,2938	71,45	0,3998	22,08	0,1172	6,47	94	1,0	13	136	1,70	Ders. Elektrolyt: » »
16.	250	2,0158	1,4892	73,87	0,4696	23,30	0,0570	2,83	94	1,25	13	137	—	Ders. Elektrolyt: kein Wasserzusatz
17.	250	1,9697	1,4597	74,10	0,4794	24,34	0,0306	1,56	94	1,17	13	138	—	Ders. Elektrolyt: » »
18.	250	1,9663	1,4302	72,74	0,4702	23,92	0,0659	3,34	94	1,5	13	135	—	Ders. Elektrolyt: » »
19.	250	1,4513	1,9978	72,64	0,4594	23,00	0,0871	4,36	94	1,3	12,5	136	1,705	Ders. Elektrolyt: » »
20.	250	4,4701	4,3150	96,53	0,0479	1,07	0,1072	2,40	96	2,75	13	138	—	Ders. Elektr.: Wasserzus.: 130 ccm
21.	250	4,2559	4,2086	98,89	0,0267	0,63	0,0206	0,48	96	2,5	13	138	—	Ders. Elektr.: » 150 »
22.	250	4,0110	3,8847	96,85	0,0196	0,49	0,1067	2,66	96	2,25	13	138,5	1,70	Ders. Elektr.: » 150 »

Das spezifische Gewicht des Elektrolyten betrug 1,42; bei Versuch 8 jedoch 1,4775
Die zugehörigen Elektrvlysen s. S. 67 und 69.

von Lösungen mit höherem Gehalte an aktivem Sauerstoffe abgesehen wurde. Nur am Anfange der ersten Reihe mußte auf Einhaltung völlig gleicher Bedingungen aus Rücksicht auf die nachfolgende Elektrolyse (Vers. 13, S. 67) verzichtet werden.

Wird vom ersten Versuche der zweiten Reihe abgesehen, so ist in der Tat ein Ansteigen der Verlustziffern mit der Zahl der Destillationen zu bemerken, z. B. in der ersten Reihe von 0,1 % auf 6,47 %. Zur Prüfung, ob sich nicht die Verunreinigungen als Rückstand zeigten, wurde die zum Versuche 11, ferner die zu den beiden Versuchsreihen verwendete Säure abgeraucht. Im ersteren Falle, wo die Schwefelsäure nur zu einer Elektrolyse und Destillation gedient hatte, konnte ich keinen Rückstand wahrnehmen. Wohl aber hinterließen die Säuren, welche viermal der Elektrolyse unterworfen worden waren, einen feinen, braunen Rückstand, allerdings viel zu wenig, um eine Analyse davon zu versuchen. Es ist nicht bestimmt, ob diese Verunreinigungen von der Elektrolyse herrühren oder durch andere Manipulationen wie Messung des Volumens, Verdünnen usw. hineingekommen sind. Aber in Anbetracht der zersetzenden Wirkung solcher Spuren und der Farbe des Rückstandes scheint es doch Platinmetall gewesen zu sein, welches bei der Elektrolyse in Lösung gegangen war.

Da anzunehmen war, daß sich die Folgen einer Wiederholung der Destillation mit derselben Säure noch viel deutlicher zeigen, wenn die Lösung an aktivem Sauerstoffe reicher ist, unternahm ich noch eine dritte Versuchsreihe (Versuch 20 mit 22). Um die Destillationen den technischen ähnlicher zu gestalten, wurde wieder wie früher Wasser zugeführt. Gleich der zweiten Versuchsreihe sind auch dieses Mal die Verluste des ersten Versuches größer als die des nachfolgenden. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß jene durch Verunreinigungen, welche dann beim Abschütten des Destillationsrückstandes im Kolben zurückblieben, verursacht wurden. Eine Fortsetzung dieser Versuche war mir aber leider nicht möglich. Immerhin können wir einem Vergleiche dieser Reihe mit den beiden anderen entnehmen, daß bei Wasserzusatz während der Destillation eine an Ueberschwefelsäure reichere Lösung auch bei wiederholter Verwendung derselben Schwefelsäure keine größeren Verluste ergibt, wohl deshalb, weil vor Ueberschreitung einer Tem-

peratur von 90° der größte Teil des aktiven Sauerstoffes entfernt ist.

Wenn auch nur einige Versuche dieser Art ausgeführt werden konnten, so dürfte doch daraus hervorgehen, daß nach einer häufigen Verwendung derselben Säure die Destillationsverluste nicht unerheblich sein und zu einer Reinigung des Materiales zwingen werden. Die Entscheidung darüber, in welcher Weise diese Reinigung zu bewerkstelligen ist, ob durch Elektrolyse oder Destillation, muß der Praxis überlassen bleiben.

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit verfolgte den Zweck, die bei der technischen Darstellung von Wasserstoffsuperoxyd aus Ueberschwefelsäure verlaufenden Prozesse wissenschaftlich zu bearbeiten. Vorher wurden die günstigsten Bedingungen für die elektrolytische Oxydation der Schwefelsäure ausfindig gemacht und geprüft, in welcher Beziehung dabei Potential, Ausbeute, Stromdichte, Stromstärke, Säurekonzentration und Temperatur zu einander und zur Caro'schen Säure stehen. Besonderer Wert wurde noch darauf gelegt zu ermitteln, in welchem Grade die Reinheit der Platinanode die Ausbeute beeinflußt, wobei auf die Wirkung von potentialerhöhenden Anionen näher eingegangen werden mußte. Sodann wurden Untersuchungen über die Gewinnung von Wasserstoffsuperoxyd aus Ueberschwefelsäurelösung durch Destillation angestellt und die Abhängigkeit der Ausbeute von dem Gehalte des Elektrolyten an Schwefelsäure und aktivem Sauerstoffe, von der Siedetemperatur und der Dauer des Prozesses dargelegt. Auf Grund von Beobachtungen über den Verlauf der Hydrolyse in verdünnter und konzentrierter Schwefelsäure und deren Beeinflussung durch verunreinigende Metallionen wurden die günstigsten Umstände für die Destillation festgestellt und die Wirkung einer wiederholten Verwendung derselben Schwefelsäurelösung gezeigt. Die Untersuchungen haben gelehrt, daß die Ausbeuten bei diesem Verfahren der Wasserstoffsuperoxyddarstellung sehr gute sind und zwar lassen sich größere Mengen aktiven Sauerstoffes mit einer Durchschnittsausbeute von etwa 70% gewinnen, während die bei der Destillation zu erzielende Ausbeute an Wasserstoffsuperoxyd sogar 98—100% erreicht. Es ist daher begreiflich, daß die Technik dieses Verfahren in Verwendung genommen hat.